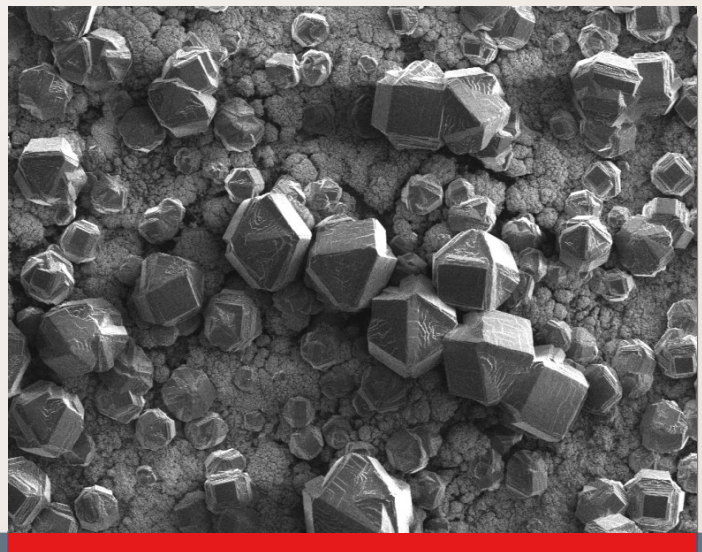


**STRAHLTECHNIK****BAND 56**

# **Lokale Diamantsynthese durch einen laserbasierten atmosphärischen CVD-PVD-Prozess**



Schwander, Michael – Lokale Diamantsynthese durch einen laserbasierten atmosphärischen CVD-PVD-Prozess

Strahltechnik Band 56, BIAS Verlag, 2016.

Herausgeber der Reihe: F. Vollertsen, R. Bergmann

ISBN 978-3-933762-50-4

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, bleiben vorbehalten.

Kein Teil des Werks darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlags in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder andere Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG ausdrücklich genannten Sonderfällen – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

BIAS Verlag, Bremen, 2016

# Lokale Diamantsynthese durch einen laserbasierten atmosphärischen CVD-PVD-Prozess

Vom Fachbereich Produktionstechnik  
der  
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur  
genehmigte

Dissertation  
von  
Dipl.-Phys. Michael Schwander

Gutachter:  
Prof. Dr.-Ing. Frank Vollertsen (Universität Bremen)  
Prof. Dr.-Ing. Bernhard Karpuschewski (Universität Magdeburg)

Tag der mündlichen Prüfung:  
16.07.2015

Schwander, Michael:

## **Lokale Diamantsynthese durch einen laserbasierten atmosphärischen CVD-PVD-Prozess**

Schlüsselwörter: CVD, PVD, Plasma-Jet, Diamantbeschichtung

In den Bereichen der Mechanik, Optik und Elektronik können eine Vielzahl an Werkstoffen durch Diamantschichten ersetzt oder verbessert werden, um höhere Standzeiten der Bauteile zu erreichen. Besonders im Bereich der Mechanik ist es von beachtenswertem Vorteil diese Diamantschichten ohne Prozesskammer aufwachsen zu lassen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde mit dieser Arbeit das Ziel verfolgt unabhängig von einer Prozesskammer angepasste Diamantschichten herstellen zu können. Dazu wurden zwei auf dem CVD- und PVD-Prinzip beruhende Verfahren entwickelt und zu einem Prozess zusammengeführt. Hierfür wurde die hohe Leistungsdichte eines laserbasierten Plasma-Jets genutzt, um Werkstoffe zu verdampfen und gleichzeitig die Prozessparameter für das chemische Wachstum von Diamant zu gewährleisten. Durch die Analyse und Modellierung der ablaufenden physikalischen Prozesse konnte eine hohe Reproduzierbarkeit der Diamantschichten erreicht werden, wie es bisher mit laserbasierten Prozessen nicht möglich war. Insbesondere die Anwendung optischer und elektrischer Charakterisierungsverfahren ermöglichte im Weiteren das Aufstellen eines analytischen Modells, durch welches die Anwendbarkeit dieses Verfahrens beschrieben werden kann.

### **Local synthesis of diamond by a laser based atmospheric CVD PVD process**

Keywords: CVD, PVD, plasma jet, diamond coating

In the fields of mechanics, optics and electronics a variety of materials can be replaced or be improved by diamond coatings in order to achieve higher durability's of the components. Especially in the area of mechanics, it is an advantage to coat materials without a process chamber. To take this fact into account, the aim of this work was to develop a process which makes it possible to grow diamond coatings without a process chamber. For this purpose two techniques, which are based on the CVD and PVD principle, have been developed and combined to form one process. The high power density of a laser based plasma jet was used to vaporize materials whilst ensuring at the same time that the process parameters for the chemical growth of diamond are retained. The analysis and the modeling of the processes make it possible to achieve a high reproducibility of diamond coatings as it was not yet possible with laser-based processes. Especially the use of optical and electrical characterization techniques made it possible to set up an analytical model to describe the applicability of this method.



## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am BIAS – Bremer Institut für angewandte Strahltechnik GmbH.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Vollertsen danke ich hierbei herzlich für die fachliche Betreuung, sowie für die zahlreichen Anregungen und ausführlichen Diskussionen. Dies gilt nicht nur für die Arbeit an einem spannenden Forschungsprojekt und die unermüdliche Geduld bei der Begleitung dieser Arbeit, sondern auch für die Möglichkeit mich in zahlreiche Bereiche der Ingenieurwissenschaften einzuarbeiten und damit meine berufliche Qualifikation um ein neues Gebiet zu erweitern.

Danken möchte ich auch sehr herzlich Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernhard Karpuschewski vom Institut für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung für die unkomplizierte und unverzügliche Übernahme des Koreferates, sowie die kritische Durchsicht dieser Arbeit. Mein weiterer Dank gilt den Mitgliedern des Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr.-Ing. Lucio Colombi Ciacchi, Herrn Prof. Dr.-Ing. Lutz Mädler, Herrn M.Sc. Markus Prieske sowie Herrn B.Sc. Pawel Kwiatkowski.

Mindestens so wichtig wie analytische und technische Gespräche ist die moralische Unterstützung während der Anfertigung einer solchen Arbeit. In diesem Sinne möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Zhuo Tang, Herrn M.Sc. Marcel Dias da Silva und Herrn M.Sc. Simon Kibben bedanken, dass sie auch an arbeitsreichen Wochenenden und Abenden immer ein offenes Ohr für mich hatten. In diesem Zusammenhang möchte ich auch meiner lieben Frau Eva danken, welche nicht nur das Manuskript mehrfach durchgesehen hat, sondern auch während der Zeit des Zusammenschreibens eine unerlässliche Stütze darstellte.

Zum Gelingen dieser Arbeit mussten neben experimentellen Untersuchungen zahlreiche Gerätschaften hergestellt und gewartet werden. Vor allem für die Umsetzung meiner akademischen Ansätze durch praktische Lösungen möchte ich daher Herrn Jens von Beehren, Herrn Herbert Kück, Herrn Rolf Tietjen und Herrn Frank Ebensberger danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei den Kollegen der Gruppe Oberflächentechnik bedanken, mit denen ich viele Details besprechen konnte und die mir in den 5 Jahren eine angenehme Arbeitsatmosphäre und ein berufliches Zuhause gegeben haben.

Karlsruhe 2016

Michael Schwander

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Verzeichnis verwendeter Symbole.....</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung .....</b>	<b>3</b>
2.1 Struktur und Analyse von Diamant .....	3
2.1.1 Aufbau und Kristallgitter .....	3
2.1.2 Phononendispersion und Raman-Streuung.....	5
2.1.3 Element-Analyse .....	6
2.2 Besondere Eigenschaften von Diamant .....	7
2.2.1 Härte .....	7
2.2.2 Thermische Leitfähigkeit .....	8
2.2.3 Bandlücke und Transparenz .....	8
2.3 CVD-Synthese .....	9
2.3.1 Theoretische Grundlagen .....	9
2.3.2 Experimentelle Grundlagen .....	10
2.4 Beschichtung und Modifikation .....	12
2.4.1 CVD-Beschichtungsverfahren .....	12
2.4.2 Ionenimplantation .....	13
2.4.3 In-situ Dotierung .....	14
2.4.4 Zwischenschichten durch PVD und thermisches Spritzen .....	15
2.5 Atmosphärische-Laser-Plasmen .....	16
2.5.1 Energie- und Dichteverteilung .....	16
2.5.2 Laserbasierte CVD-Synthese .....	18
2.6 Anwendungsgebiete und Prüfsysteme von Diamant .....	19
2.6.1 Mechanik .....	19
2.6.2 Optik .....	20
2.6.3 Elektrik .....	21
2.7 Fazit aus dem Stand der Technik .....	22
<b>3 Zielsetzung.....</b>	<b>23</b>

---

<b>4</b>	<b>Methoden und Werkstoffe.....</b>	<b>25</b>
4.1	Bearbeitungskopf des CVD-PVD-Prozesses.....	25
4.1.1	Laserleistung.....	28
4.1.2	Gase .....	28
4.1.3	Werkstoffe für den Prozess .....	29
4.2	Substratvorbehandlung für die Diamantsynthese .....	30
4.3	Temperaturbestimmung.....	30
4.4	Positioniergenauigkeit .....	31
4.5	Laserabsorption des Plasmas .....	32
4.6	Optische Emissionsspektroskopie .....	33
4.6.1	Aufbau und Messpunkte.....	33
4.6.2	Temperatur und Dichte durch Emissionslinien .....	35
4.6.3	Temperatur und Dichte durch den Planckschen Strahler .....	36
4.6.4	Elementanalyse durch Emissionslinien .....	37
4.7	Sondenmessung .....	38
4.8	CFD-Simulation .....	40
4.9	Element- und Strukturanalyse .....	41
4.9.1	Elementanalyse von Diamantschichten.....	41
4.9.2	Strukturanalyse .....	42
4.10	Tribologische Untersuchungen.....	44
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse .....</b>	<b>46</b>
5.1	Laser-Plasma-Analyse .....	46
5.1.1	Vergleich Arc-Jet und Laser-Jet.....	46
5.1.2	Laserabsorption .....	46
5.1.3	Temperatur und Dichte des Plasmas in der Atmosphäre.....	47
5.1.4	Abgleich mit Saha-Gleichung durch NIST .....	49
5.1.5	Emissionsverhalten des Plasmas in der Zündkammer.....	50
5.1.6	Temperatur- und Dichteverteilung in der Zündkammer.....	51
5.2	Zersetzung von Präkursoren im Plasma .....	55

5.2.1	Aluminiumoxid.....	55
5.2.2	Siliziumoxid .....	56
5.2.3	Siliziumnitrid.....	57
5.2.4	Siliziumcarbid.....	57
5.2.5	Titan und Molybdän .....	58
5.3	Prozessparameter für die Diamantsynthese.....	59
5.3.1	Einfluss der Gasdüse .....	59
5.3.2	Auslegung der Probenhalterung .....	60
5.3.3	Bestimmung der Oberflächentemperatur.....	61
5.3.4	Einfluss des Abstandes zur Zündkammer .....	62
5.3.5	Prozessfenster auf Basis der Oberflächentemperatur .....	63
5.4	Wechselwirkung der Prozessgase mit der Atmosphäre.....	65
5.4.1	Methan und Wasserstoff.....	65
5.4.2	Einfluss von Stickstoff .....	66
5.4.3	Sauerstoff aus der Atmosphäre.....	67
5.5	Schichten durch Laser-PVD .....	69
5.5.1	SiO <sub>2</sub> -Schichten .....	69
5.5.2	SiC-Schichten .....	70
5.6	Oxidation der Oberfläche .....	71
5.7	Diamantschichten .....	72
5.7.1	Charakterisierung der Diamantschichten.....	72
5.7.2	Qualitätskriterium.....	77
5.7.3	Vergleich tribologischer Eigenschaften.....	78
5.8	Modifizierte Diamantschichten .....	81
5.8.1	Einbringen von Silizium.....	81
5.8.2	Einbringen von Aluminium.....	82
5.9	Schichtsysteme mit Diamant .....	83
5.9.1	Molybdän / Molybdänoxid / Diamant .....	83
5.9.2	Molybdän / Siliziumcarbid / Diamant .....	84

---

5.9.3	Stahl / Siliziumcarbid / Diamant .....	86
<b>6</b>	<b>Modell .....</b>	<b>88</b>
6.1	Modellübersicht .....	88
6.2	Zerstäuben der Präkursoren .....	88
6.2.1	Eingrenzung der Teilchenenergie .....	88
6.2.2	Berechnung eines Düsenhalses im Plasma .....	90
6.2.3	Energieverteilung und Temperaturverteilung .....	93
6.2.4	Berechnung der Zerstäubung .....	94
6.3	Thermische Verdampfungsrate .....	97
6.3.1	Leistungsaufnahme des Präkursors .....	97
6.3.2	Energieverlust durch Wärmeleitung .....	99
6.3.3	Energieverlust durch Wärmestrahlung .....	101
6.3.4	Energieverlust durch Thermospannung .....	102
6.3.5	Energieverlust durch Elektronenemission .....	103
6.3.6	Berechnung der thermischen Verdampfungsrate .....	104
6.4	Vergleich Verdampfungsrate Modell und Experiment .....	108
<b>7</b>	<b>Reproduzierbarkeit der Laser-CVD-Synthese .....</b>	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>113</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>115</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>128</b>



## Verzeichnis verwendeter Symbole

### Abkürzungen

Kürzel	Beschreibung
CVD	Chemical vapor deposition
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
GDOS	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
IMA	International Mineralogical Association
LTE	Local thermal equilibrium
NIST	National Institute of Standards and Technology
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PVD	Physical vapor deposition
SIMS	Secondary ion mass spectrometry
slm	Standard-Liter pro Minute
w. E.	Willkürliche Einheiten
WDX	Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

### Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
$A$	$\text{m}^2$	Nicht spezifizierte Fläche
$A_{c1}, A_{c2}$	$\text{m}^2$	Querschnittsfläche des Absorptions- und Austrittsvolumens
$A_{KK}$	$\text{m}^2$	Oberfläche der Kugelkalotte
$A_{Pr}, A_{Ma}$	$\text{m}^2$	Grundfläche und Mantel des zylindrischen Präkursors (Sonde)
$A_{S1}, A_{S2}$	$\text{m}^2$	Kontaktflächen der Düse (1) und der Sonde (2) mit dem Plasma
$A_0$	$\text{m}^2$	Maximale Querschnittsfläche der Plasmadüse
$A_{12}$	-	Verhältnis der Flächen und Elektronströme von Sonden zu Düse
$c_p$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$C_1, C_2, C_3$		Konstanten zur vereinfachten Rechnung
$e$	C	Elementarladung
$E_i, E_j$	eV	Energieniveaus angeregter Zustände
$\partial E_e / \partial t$	W	Energiefluss durch kinetische Energie der Elektronen

$\partial E_I / \partial t$	W	Energiefluss durch Ionisationsenergie der Ionen
$\partial E_{th} / \partial t$	W	Energiefluss durch kinetische Energie der Atome
$g_j$		Statistische Gewichtung des Energieniveaus $E_j$
$h$	J · s	Plancksches Wirkungsquantum
$h_{KK}, a_{KK}$	m	Höhe und Durchmesser der Kugelkalotte
$\Delta H_f^0$	kJ/mol	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_v H$	kJ/mol	Verdampfungsenthalpie (v = vapour)
$\Delta_f H$	kJ/mol	Schmelzenthalpie (f = enthalpy of fusion)
$\Delta H_\gamma$	kJ/mol	Benötigte Gesamtenergie zur Verdampfung
$I$	A	Elektrische Stromstärke
$I_{ij}$	–	Intensität des Übergangs von $E_i$ nach $E_j$
$I_{R_i}$	A	Elektrische Stromstärke nach Richardson
$I_{S1}, I_{S2}$	A	Stromfluss aus Düse (1) und Sonde (2)
$I_{1e}, I_{1i}$	A	Elektronen- und Ionenbedingter Anteil des Stromflusses
$I_{(\lambda,T)}$	–	Intensitätsverteilung nach Planck
$J_{1ep}, J_{2ep}$	A/m <sup>2</sup>	Elektronenstromdichte an Düse (1) und Sonde (2)
$J_Y$	1/m <sup>2</sup>	Teilchenfluss auf den Präkursor
$k_B$	J/K	Boltzmann-Konstante
$L$	m	Nicht spezifizierte Länge
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
$m_e$	kg	Elektronenmasse
$m_M$	kg	Teilchenmasse
$\dot{m}_0$	kg/s	Massenstrom in den Prozesskopf
$M_A$	u	Atommasse
$M_m$	kg/mol	Molare Masse
$n_e$	1/m <sup>3</sup>	Elektronendichte
$n_i$	1/m <sup>3</sup>	Ionendichte
$n_S$	1/m <sup>3</sup>	Teilchendichte der Raumladungszone
$n_0$	1/m <sup>3</sup>	Teilchendichte bei LTE und Einfachionisation
$N_A$	1/mol	Avogadro-Konstante
$P_{Ab}$	W	Absorbierte Laserleistung



$P_{LA}$	W	Laserausgangsleistung
$P_I$	W	Leistung die durch Wärmestrahlung abgegeben wird
$P_{Pr}$	W	Leistung die vom Präkursor aufgenommenen wird
$P_{Th}$	W	Durch thermoelektrischen Stromfluss abgegebene Leistung
$P_Y$	W	Gesamtleistung zur thermischen Verdampfung
$P_k$	W	Durch Wärmeleitung abgegebene Leistung
$P_0$	Pa	Atmosphärendruck
$Q_{C(T_V)}$	kJ/mol	Kapazitive Wärmemenge bis Verdampfungstemperatur
$\dot{Q}$	W	Wärmefluss
$\dot{Q}_{Pr}, \dot{Q}_1, \dot{Q}_2$	W	Ortsabhängige Wärme Flüsse im Präkursor
$r_{ab}$	m	Radius eines Absorptionsquerschnitts größer $r_{min}$
$r_D$	m	Düsenradius
$r_{min}$	m	Radius des minimalen Absorptionsquerschnittes
$R$	J/(mol · K)	Universelle Gaskonstante
$S_B$	V/K	Seebeck-Koeffizient
$T, T_1, T_2$	K	Nicht spezifizierte Temperaturen
$T_{c1}, T_{c2}$	K	Temperatur bei Eintritt und Austritt des Absorptionsvolumen
$T_e$	eV	Elektronentemperatur
$T_f, T_v$	K	Schmelz-(f=fusion) und Verdampfungstemperatur (v=vaporize)
$T_W, T_D, T_H$	K	Temperatur der Wand, der Düse und der Halterung
$T_0, T_G$	K	Raumtemperatur, Gas Temperatur,
$U$	V	Angelegte Spannung
$U_{TD}$	V	Spannung hervorgerufen durch Thermodiffusion
$\bar{v}$	m/s	Mittlere Teilchengeschwindigkeit
$v_{c0}$	m/s	Strömungsgeschwindigkeit bei Eintritt in die Zündkammer
$v_{c1}$	m/s	Strömungsgeschwindigkeit in das Absorptionsvolumen
$v_{c2}$	m/s	Strömungsgeschwindigkeit aus dem Absorptionsvolumen
$v_x, v_y$	m/s	Richtungsabhängige Teilchengeschwindigkeit
$V_{cx}$	m <sup>3</sup>	Volumen des Gases im Körper x
$\dot{V}_{aus}$	m <sup>3</sup> /s	Volumenstrom des ausströmenden Plasmas

$\dot{V}_{c0}$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom bei Eintritt in den Prozesskopf
$\dot{V}_{c1}$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom in das Absorptionsvolumen
$\dot{V}_{c2}$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom aus dem Absorptionsvolumen
$W_e$	eV	Auslösearbeit für Elektronen

Griechisch	Einheit	Beschreibung
$\alpha$	-	Wachstumsparameter / Richtungsabhängiges Kristallwachstum
$\alpha_T$	1/K	Temperaturkoeffizient
$\beta_R$	g/min	Verdampfungsrate durch Sputtern
$\gamma_R$	g/min	Thermische Verdampfungsrate
$\theta_R$	g/min	Gesamte Verdampfungsrate
$K_{ij}$	1/s	Zerfallsrate des Übergangs von $E_i$ nach $E_j$
$\kappa$	W/(m · K)	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{ij}$	nm	Wellenlänge des Übergangs von $E_i$ nach $E_j$
$\lambda_{\max}$	$\mu\text{m}$	Wellenlänge des Maximum der Intensität nach Wilhelm Wien
$\mu_{(T)}$	J/mol	Chemisches Potential
$\rho_{\text{aus}}$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Dichte des ausströmenden Plasmas
$\rho_m$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Materialdichte
$\rho_{R(T)}$	$\Omega\text{m}$	Spezifischer elektrischer Widerstand
$\rho_0$	$\text{kg}/\text{m}^3$	Gasdichte bei Eintritt in die Zündkammer
$\sigma$	$1/\text{m}^2$	Wirkungsquerschnitt
$\sigma_S$	$\text{W}/\text{m}^2\text{K}^4$	Stefan-Boltzmann-Konstante
$\Phi_P$	J/C	Plasmapotential
$\Phi_{S1}, \Phi_{S2}$	J/C	Plasmapotential an der Düse (1) und Sonde (2)
$\Phi_W$	J/C	Potential der Randschicht des Plasmas
$\Phi_0$	J/C	Nullpotential des Plasmas

# 1 Einleitung

Unzerstörbar, unbrennbar und heilende Kräfte. Diese und weitere Attribute wurden um 700 v. Chr. einem Stein zugesprochen, welcher unter dem Namen Adamas und Jaspis bekannt wurde [Haa04]. Auch in heutigen modernen Medien werden diesem Kristall, welcher mittlerweile den Namen Diamant trägt, unter dem Mantel der Seriosität Eigenschaften nachgesagt, die mit gutem Gewissen in den Bereich der Mythen und Legenden eingeordnet werden können. Beispiele dieser modernen Mythen sind, dass „Industrie-Diamanten durch Granit wie durch Butter schneiden“ [Tre13] und sie „unvergänglich“ [Kir07] sind. Auch wenn keine der genannten Eigenschaften wissenschaftlich bewiesen werden kann, beruht der Kern der Aussagen, dass Diamant unübertroffene Eigenschaften hat, doch auf einem wahren Ursprung.

Der Einsatz einkristalliner Diamanten in der Materialbearbeitung stellt heutzutage jedoch nur einen Bruchteil des Anwendungsgebiets dar. Stattdessen liegt das Augenmerk auf der Verwendung von mehrlagigen Schichtsystemen, in denen Diamant als Zwischenschicht oder abschließende Oberfläche zum Einsatz kommt. Unter dem Aspekt der „Forschung für nachhaltige Technologien“ [aif05] wird in Projekten wie „Produktionstechnik zur Erzeugung funktionaler Oberflächen“ [bmb14] die Modifikation dieser Schichtsysteme in Prozesskammern untersucht.

Das gesteigerte Interesse an Diamant im Bereich der Anwendung beruht einerseits auf den außerordentlichen Eigenschaften dieses Werkstoffes, jedoch außerdem auf einem Umdenken in Richtung umweltfreundlicher Technologien. Dieser Gedanke wurde maßgeblich durch die Unterzeichnung der „Agenda 21“ [age92] und der anschließenden „Perspektiven für Deutschland / Unsere Strategie für nachhaltige Entwicklung“ [per02] in den Fokus von Forschung und Entwicklung gesetzt. Durch seine besondere Härte, Wärmeleitfähigkeit und optoelektronische Charakteristik kann der Diamant dazu genutzt werden, diesen Anforderungen in den Bereichen der Mechanik, Optik und Elektronik, durch Ersetzen und Verbessern von Werkstoffen, gerecht zu werden. Hierfür ist es jedoch nötig, Diamantschichten auch außerhalb einer Prozesskammer aufwachsen zu lassen. Um diesem Umstand gerecht zu werden, wird hier die lokale Diamantsynthese durch einen laserbasierten atmosphärischen CVD-PVD-Prozess untersucht.



## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Struktur und Analyse von Diamant

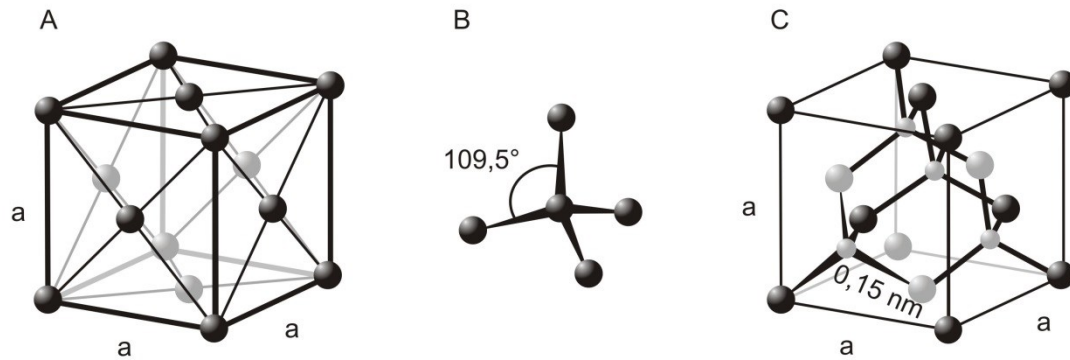
#### 2.1.1 Aufbau und Kristallgitter

Trotz des geringen Anteils von 0,087 % Kohlenstoff am Massenanteil der Erdhülle [Bin99] ist Kohlenstoff das Element, welches den größten Einfluss auf die belebte und unbelebte Materie hat. Die Einzigartigkeit des Kohlenstoffs wird meist auf seine vier Valenzelektronen in der L-Schale der Atomhülle mit den doppelt besetzten Nebenquantenzahlen s und p zurückgeführt, die eine hohe Vielfalt an Kombinationen ermöglichen [Seb02].

Anstelle zweier unterschiedlicher Bindungstypen, welche sich durch die klassische Darstellung der niedrigsten besetzten Zustände ergibt, können alle Arten linearer Kombination auftreten. Dies führt zu einer bis vier nicht unterscheidbaren Bindungen zwischen den Atomen, welche durch das Orbitalmodell beschrieben werden können. Bei Bindung zwischen reinem Kohlenstoff treten unter Normalbedingungen jedoch nur Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen auf, was 4, 2 oder 1 nicht unterscheidbaren Bindungen entspricht. Diese werden durch die Hybridorbitale  $sp^3$ ,  $sp^2$  und  $sp$  beschrieben [Mor14].

Hybridorbitale beschreiben nur die Bindung zu den nächsten Nachbarn, erlauben jedoch keine Aussage über die Fernordnung einer Gitterstruktur. In einem aus Kohlenstoff aufgebauten Feststoff wie amorpher Kohlenstoff (a-C) kann ein nahezu beliebiges Verhältnis von Hybridorbitalen vorliegen. Nur wenn nahezu 100% der Bindungen  $sp^2$  oder  $sp^3$  entsprechen, muss auch eine Kristallstruktur vorliegen. Die bekanntesten Verbindungen reinen Kohlenstoffs mit Kristallstruktur sind Graphit ( $sp^2$ ) und Diamant ( $sp^3$ ).

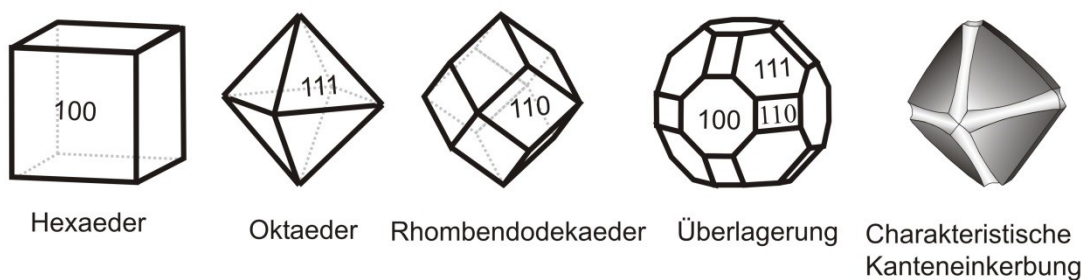
Die Beschreibung der Kristallstruktur von Diamant kann auf zwei Arten durchgeführt werden. Die mathematische Beschreibung erfolgt durch ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter (Bild 1 A) mit einer zweiatomigen Basis aus Kohlenstoff in Form einer  $sp^3$ -Hybridisierung (Bild 1 B). Um eine bessere Anschaulichkeit zu geben, wird jedoch meist von zwei flächenzentrierten Gittern gesprochen, welche um den Vektor  $(1/4, 1/4, 1/4)a$  der Gitterkonstante zueinander verschoben sind [Nev01]. In beiden Fällen entsteht eine Kristallstruktur, wie sie in Bild 1 C dargestellt ist.



BIAS ID 142071

Bild 1: Kubisch flächenzentriertes Gitter (A), Bindung der Kohlenstoffatome in Form eines  $sp^3$ -Hybridorbitals (B) und die resultierende Kristallstruktur von Diamant (C)

Diamant bildet sich in der Natur im Erdmantel unter hohen Drücken und Temperaturen von typischerweise 1470 bis 1670 K und Tiefen von über 660 Kilometern. Hierbei geht das Kristallwachstum von einem Keim aus und breitet sich je nach Umgebungsbedingungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in Richtung der Flächennormalen der Kristallebenen aus. Aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten dominiert meist eine Kristallrichtung die überwiegend begrenzenden Flächen des gewachsenen Diamanten, so dass sich ein Hexaeder, ein Oktaeder oder ein Rhombendodekaeder bildet (Bild 2). Ein Auftreten mehrerer Flächennormalen kann nur beobachtet werden, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit in mehrere Richtungen gleich ist [Sch84].



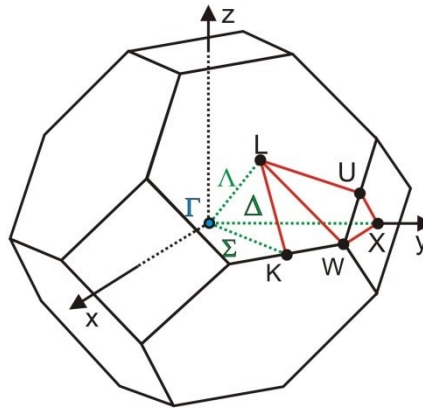
BIAS ID 142072

Bild 2: Natürlich vorkommende Kristallformen von Diamant und die charakteristische Kanteneinkerbung, wie sie durch die Unterdrückung der schneller wachsenden Kristallrichtung hervorgerufen wird (nach [Sch84])

Da das Wachstum in Richtung der Flächennormalen erfolgt, treten an den Kanten die unterdrückten Kristallrichtungen auf, wodurch es zu einer charakteristischen Kanteneinkerbung kommen kann. Diese Kanteneinkerbung tritt bei Zugabe von Stickstoff oder erhöhter Prozesstemperatur auch bei den mittels CVD-Synthese gewachsenen Diamantschichten auf [Sch12].

### 2.1.2 Phononendispersion und Raman-Streuung

Durch die Möglichkeit den Diamanten durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter aus den 14 Bravais-Gittern der Kristallsysteme beschreiben zu können, ist ein direkter Zugang zu dem reziproken Gitter möglich. Da für die Erstellung der ersten Brillouin-Zone nur das Gitter eine Rolle spielt und die Basis vernachlässigt werden kann, entspricht die Brillouin-Zone der eines kubisch-flächenzentrierten Gitters mit einatomiger Basis, wie sie in Bild 3 dargestellt ist. Hierbei stellen L, U, X, W, K und  $\Gamma$  hochsymmetrische Punkte des fcc-Gitters dar [Dav94].



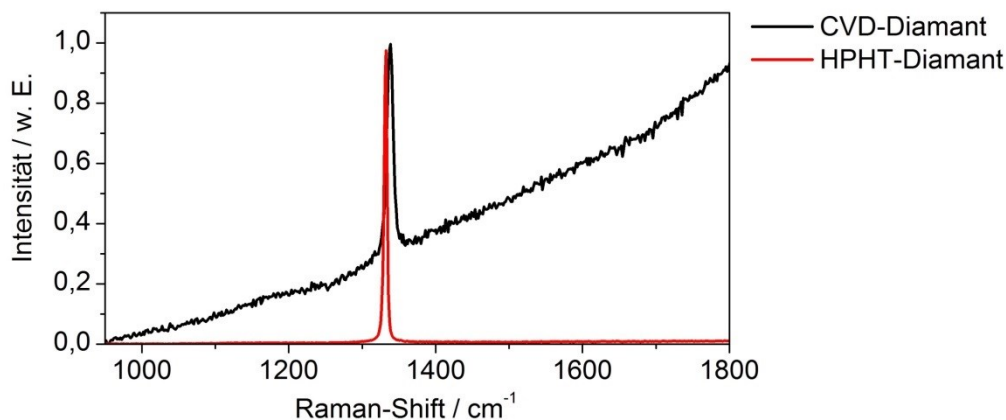
BIAS ID 142073

Bild 3: Erste Brillouin-Zone eines kubisch-flächenzentrierten Gitters ohne Berücksichtigung der zweiatomigen Basis (nach [Ric72])

Die Zuweisung von Absorption und Streuung elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich setzt die Kenntnis der Phononen-Dispersionsrelation voraus, wie sie sich aus der Brillouin-Zone ergibt. Hierfür führten Warren et al. [War67] und G. Packham [Pec67] Experimente zur inelastischen Streuung von Neutronen an einkristallinen Diamanten bei 269 K durch. Mit den Berechnungen von Tubino et al. [Ric72] und der Nomenklatur nach Birman [Bir62] ermöglichten diese Messungen erstmals eine Zuordnung der bereits 1930 ermittelten ersten Ordnung der Raman-Aktivität bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  [Ram30] zu dem Übergang des hochsymmetrischen Punktes  $\Gamma_{25}$ , welcher eine stehende Welle mit gegenphasigem Schwingen der Kohlenstoffatome in der Basis beschreibt, bei dem kein Impuls übertragen wird.

Die Analyse von Werkstoffen mittels elektromagnetischer Strahlung, wie sie bei der Absorptions-, Infrarot- und Ramanspektroskopie durchgeführt wird, setzt die Kenntnis der Phononendispersionsrelation oder der Molekülschwingungen voraus [Smi13]. Aufgrund der bekannten Phononendispersion und der hierdurch geprägten charakteristischen Raman-Aktivität bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  kann die Raman-Spektroskopie dazu genutzt werden Kohlenstoff mit der Kristallstruktur von Diamant exakt zu bestimmen [Fer04].

Um den Diamantcharakter einer aufgewachsenen Schicht nachweisen zu können, muss durch ein vorgeschaltetes Analyseverfahren (z.B. EDX) aufgezeigt werden, dass die Schicht aus Kohlenstoff besteht. Durch die anschließende Bestätigung der Raman-Aktivität bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  wird hierdurch die Diamantstruktur nachgewiesen, wie es in Bild 4 für einen künstlich hergestellten einkristallinen Diamanten „high-pressure high-temperature“ (HPHT) und polykristalline CVD-Diamanten dargestellt ist [Sch14b]. Auf dieser Grundlage wird im experimentellen Teil dieser Arbeit die Raman-Spektroskopie maßgeblich zum Nachweis des Diamantcharakters verwendet.



BIAS ID 142075

Bild 4: Charakteristische Darstellung von Raman-Messung an einkristallinem HPHT- und polykristallinem CVD-Diamant mit einer ausgeprägten Raman-Streuung erster Ordnung bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  (nach [Sch14b])

### 2.1.3 Element-Analyse

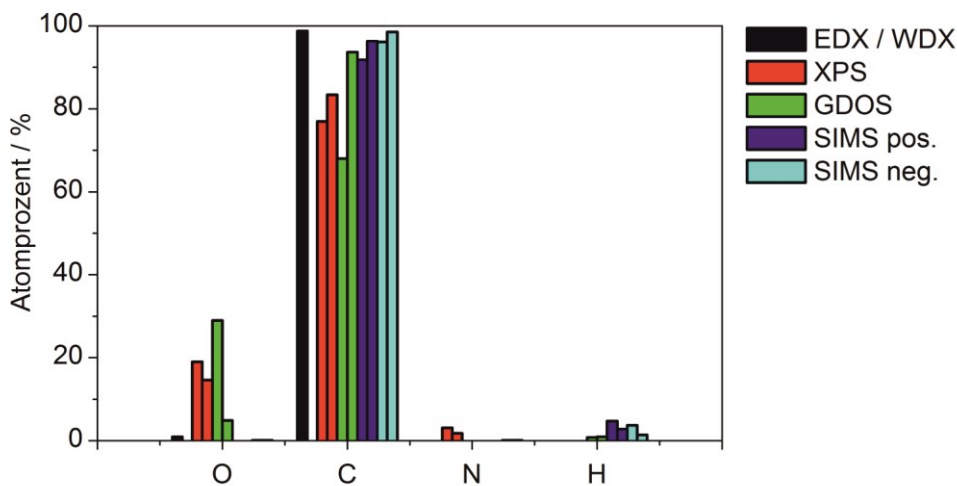
Die Bestimmung der atomaren Zusammensetzung von Werkstoffen kann mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Messsystemen erfolgen. Hierbei kann in erster Linie zwischen Verfahren unterschieden werden, welche die Elektronenübergänge der Atomhülle durch Anregung und Emission nutzen und Verfahren, welche die Masse der Ionen ermitteln. Gebräuchliche Verfahren, welche die Elektronenübergänge verwenden, sind „energy dispersive X-ray spectroscopy“ (EDX) und „glow discharge optical emission spectroscopy“ (GDOS). Messverfahren auf Basis der Ionenmasse sind „Sekundärionen-Massenspektrometrie“ (SIMS) sowie „Rutherford backscattering spectrometry“ (RBS).

Bei der Analyse von Werkstoffen aus verschiedenen Elementen kann es vorkommen, dass die Verfahren selektiv nicht zwischen allen Elementen unterscheiden können. Als Beispiel seien hierfür die überlappenden Emissionslinien von Molybdän und Stickstoff zu nennen, welche die Analyse mittels Glimmentladungsspektroskopie erschweren und zu einer Abweichung der absoluten Werte führen können, wie sie in Bild 5 dargestellt sind. Dies ist von besonderer Bedeutung, da Molybdän ein häufig genutztes Substratma-



terial bei der CVD-Diamantsynthese ist und Stickstoff häufig in den Prozessgasen vorkommt.

Entgegen den Angaben zur Genauigkeit der jeweiligen Messsysteme ergeben sich bei einem direkten Vergleich an Schichten mit gleicher Zusammensetzung Abweichungen, die bis in den zweistelligen Prozentbereich reichen. Dies wird auf Bild 5 für die Messsysteme EDX, „X-ray photoelectron spectroscopy“ (XPS), GDOS sowie SIMS mit positiven und negativen Ionen an polykristallinen CVD-Diamantschichten gezeigt. Die Messungen wurden unabhängig voneinander an unterschiedlichen Instituten durchgeführt. Bei den abtragenden Verfahren entsprechen die ersten und die zweiten Messungen der Oberfläche einer Tiefe von 2 µm bis 3 µm. Die Abweichungen werden unter anderem dadurch begründet, dass unterschiedliche Standards als Vergleich genommen wurden und die Messsysteme unterschiedliche Genauigkeiten bei den leichten Elementen aufweisen [Sch12].



BIAS ID 142076

Bild 5: Vergleich verschiedener Messsysteme zur Bestimmung des atomaren Anteils von Kohlenstoff und möglichen Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff an identischen Diamantschichten. Die zwei Messungen entsprechen einer Oberflächen- und Tiefenanalyse bei 2 µm bis 3 µm (nach [Sch12])

Die starken Abweichungen in Bild 5 zeigen deutlich, dass unterschiedlichen Konzentrationen bis in den zweistelligen Prozentbereich bei Verwendung verschiedener Messverfahren erreicht werden.

## 2.2 Besondere Eigenschaften von Diamant

### 2.2.1 Härte

Die bekannteste Eigenschaft von Diamant ist seine außergewöhnlich hohe Härte. Dies wird auf seine kurze Bindungslänge, seine hohe Bindungsenergie und den hohen kova-

lenten Anteil zurückgeführt [Seb02]. Zur Bestimmung der Härte von Werkstoffen wird in den meisten Prüfverfahren ein härterer Prüfkörper, welcher gewöhnlich aus Diamant besteht, in den zu prüfenden Werkstoff gedrückt und der hinterlassene Abdruck vermessen. Bei der Vermessung von Diamant kann nur das anisotrope Verhalten genutzt werden, um eine geringfügig höhere Härte des Prüfkörpers gegenüber der Probe zu erhalten. Die absoluten Angaben der Härte von 90 GPa bis 100 GPa, wie sie häufig zu finden sind [Bar05], haben daher einen sehr hohen systematischen Fehler.

In Härtebereichen, welche nahe an der von Diamant liegen oder sie ggf. übertreffen, findet man stattdessen Härtemessungen nach Mohs. Hierbei wird davon ausgegangen, dass härtere Werkstoffe weichere ritzen können [Chu07]. Dies berücksichtigt jedoch nicht, dass neben dem abrasiven Verschleiß auch chemische Prozesse die Oberflächen beschädigen können, oder beide Körper bei dem Versuch Schaden nehmen. Aussagen über den härtesten existierenden Werkstoff sind daher nicht eindeutig. Werkstoffe, deren Härte im Bereich von Diamant liegt und daher nicht über die üblichen Härtemessverfahren bestimmt werden können, sind kubisches Bornitrid (c-BN) und nanokristalliner Kohlenstoff [Luo99].

### 2.2.2 Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit von Diamant ist mit 2000 W/m·K [YC12] um das Zwei- bis Fünffache höher als bei Silber, welches mit einer Wärmeleitfähigkeit von 430 W/m·K die zweithöchste technisch nutzbare Wärmeleitfähigkeit darstellt. Aufgrund des hohen technischen Aufwandes und den hiermit einhergehenden hohen Kosten wird Diamant nur als Wärmeleiter genutzt, wenn geringe Temperaturschwankungen unbedingt vermieden werden müssen. Ein Beispiel hierfür ist die Kühlung von aktiven Lasermedien mittels Diamantscheiben [Goo97] oder das direkte Einbetten des aktiven Mediums in ein Diamantgitter [Jam96].

### 2.2.3 Bandlücke und Transparenz

Diamant besitzt mit 5,4 eV bis 6,4 eV eine der größten elektrischen Bandlücken. Hierdurch können Photodetektoren im UV-Bereich unter 200 nm hergestellt werden, welche unempfindlich gegen Störstrahlung im gesamten optischen Bereich der elektromagnetischen Strahlung sind [Pac00].

Wie auch Silizium, welches ebenfalls zu der Kohlenstoffgruppe gehört und dieselbe Kristallstruktur aufweist wie Diamant, kann eine Dotierung durch Elemente aus der Bor- und Stickstoffgruppe erfolgen [Sus09]. Die meisten Untersuchungen bei der Dotierung von Diamant beschränken sich auf Bor [Che95], Stickstoff [Bha01], Aluminium [Lig66] und Phosphor [Koi98]. Der Erfolg von Silizium gegenüber Diamant im Bereich der elektrischen Anwendungen kann darauf zurückgeführt werden, dass die

Herstellung hochreinen einkristallinen Siliziums aus der flüssigen Phase heraus geschehen kann und dies bereits Stand der Technik ist [Ben07].

## 2.3 CVD-Synthese

### 2.3.1 Theoretische Grundlagen

Mitte der 1950er Jahre wurde die Herstellung von Kohlenstoffschichten aus der Gasphase durch „chemical vapour deposition“ (CVD) entdeckt. Hierauf folgte 1966 [Spi00] das erste epitaktische Wachstum von Diamantschichten mittels thermischer Anregung von Graphit. Seit dieser Zeit wurden verschiedene Prozesse zur Herstellung mittels CVD entwickelt.

Die Vorgehensweise der CVD-Synthese beruht hierbei auf empirisch bestimmten Prozessgrößen. Die Auswirkungen bei einer Variation der Prozessparameter sind seit den Jahren des ersten epitaktischen Wachstums umfassend erforscht worden. In zahlreichen Quellen wird gezeigt, dass das Wachstum von diversen Kohlenstoffverbindungen und der Oberflächentemperatur abhängt. Ein vereinheitlichtes Modell, welches die exakte chemische Reaktion an der Substratoberfläche und die Auswirkungen auf die Diamantstruktur beschreibt, konnte jedoch nicht bestimmt werden. Die Berechnung des Diamantwachstums beruht daher meist auf der Verwendung der bekannten chemischen Reaktionen von Kohlenstoff und der Anwendung der Arrhenius-Gleichung (Bild 6) [Cel91].

Reaktion		Reaktionskonstanten		
$H_2+M \rightarrow H+H+M$		$7,6 \cdot 10^{-5} T^{-1,4} \exp(-52530/T)$	$cm^3$	$Moleküle^{-1} s^{-1}$
$H+H+M \rightarrow H_2+M$		$1,5 \cdot 10^{-20} T^{-1,3}$	$cm^6$	$Moleküle^{-2} s^{-1}$
$CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2$		$3,73 \cdot 10^{-20} T^3 \exp(-4406/T)$	$cm^{-3}$	$Moleküle^{-1} s^{-1}$
$CH_3+H_2 \rightarrow CH_4+H$		$10^{-15} \exp(-52246/T)$		$s^{-1}$
$CH_3+CH_3 \rightarrow C_2H_6$		$1,68 \cdot 10^{-9} T^{-0,64}$	$cm^{-3}$	$Moleküle^{-1} s^{-1}$
⋮		⋮		⋮

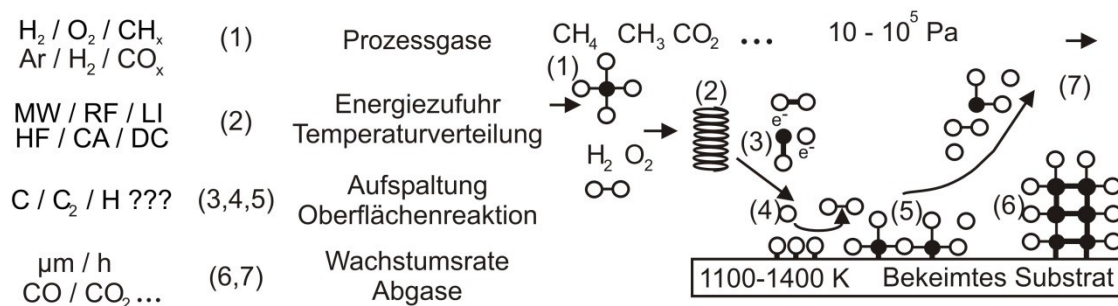
BIAS ID 142077

Bild 6: Mögliche chemische Reaktionen an der Oberfläche bei der CVD-Synthese (nach [Gic01])

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der CVD-Synthese von Diamant ist in Bild 7 dargestellt. Die Prozessgase im Punkt 1 bestehen aus kohlenstoffhaltigen Molekülen, Schutzgas sowie einem Anteil an Wasserstoff oder Sauerstoff. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff entspricht hierbei in den meisten Fällen 1/100. Da die Kohlenstoffmoleküle bei Punkt 2 durch das Einbringen von Energie aufgespalten werden, ist die Struktur der Moleküle von untergeordneter Bedeutung. Dies zeigen Morales et al. besonders deutlich, indem sie Tequila als Ausgangsstoff für die Synthese verwendeten [Mor08]. Die Art der Energiezufuhr, welche in Bild 7 bei Punkt 2 als

heißer Draht dargestellt ist, kann durch verschiedenste Prozesse erfolgen. Darunter fällt die Anregung mittels Mikro- und Radiowellen [Kam83], optischen Gasdurchbruchs [Kon98], Verbrennungsflamme [Hir90], Heißdraht [Mat82] und elektrischen Durchbruchs [Saw88]. Der Zusatz von Wasserstoff oder Sauerstoff erfüllt zwei Aufgaben bei der Synthese. Nach der Energiezufuhr wird die Zersetzung der kohlenstoffhaltigen Moleküle in Punkt 3 durch die ungebundenen und angeregten Atome beschleunigt. Außerdem reagieren die Atome mit ihrer Oberfläche bei Punkt 4 und Punkt 5 indem sie Graphit und Diamant abtragen. Um eine Diamantschicht aufwachsen zu können, muss einerseits die Abtragsrate von Graphit höher sein als die Wachstumsrate und andererseits die Wachstumsrate von Diamant höher als seine eigene Abtragsrate. Aus diesem Grund wird bei der Diamantsynthese gerne von „five steps forward, but four steps back“ gesprochen [May00].

Als Substrat kommen meist die Materialien Silizium [Tak01], Molybdän [TA02] und Wolframcarbid [Sch05] zum Einsatz. Der Beschichtungsprozess selbst weist dabei Oberflächentemperaturen von 1100 K bis 1400 K auf. Die optimale Beschichtungstemperatur liegt hierbei zwischen 1200 K von 1400 K [Seb02].

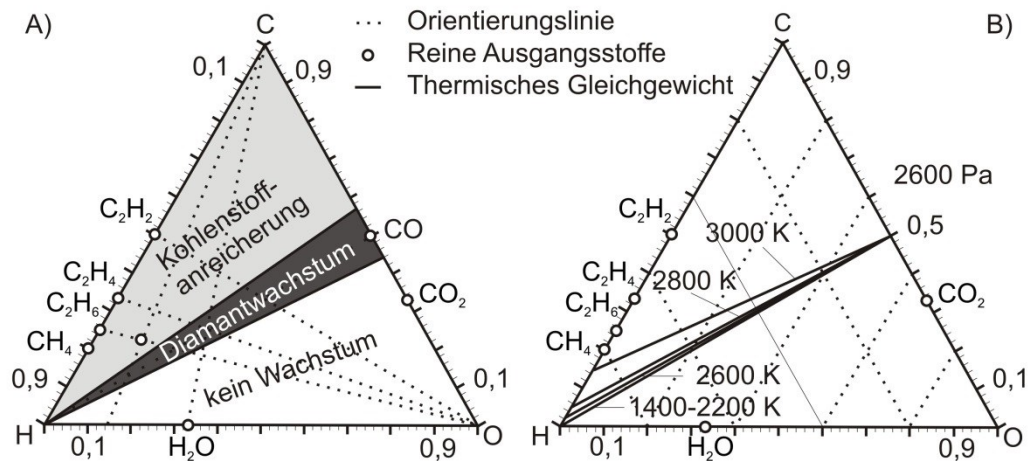


BIAS ID 142078

Bild 7: Wichtige Prozessgrößen und Ablauf der CVD-Diamantsynthese

### 2.3.2 Experimentelle Grundlagen

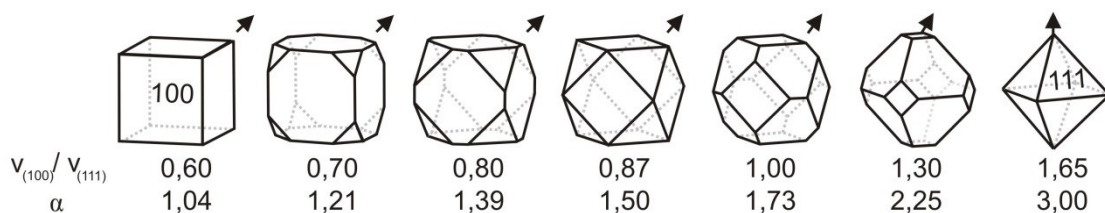
Zur Bestimmung des Prozessfensters der CVD-Diamantsynthese verglichen Bachmann et al. [Bac91] mehr als achtzig unterschiedliche Experimente und erstellten hieraus ein Drei-Phasendiagramm, wie es in Bild 8 A dargestellt wird. Hierdurch konnte erstmals gezeigt werden, dass die Diamantsynthese, unabhängig von der Energiezufuhr und der Art der Präkursoren, in einem hohen Maße von dem Verhältnis von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff abhängt. Zwei Jahre später wiesen N.A. Prijaya und Bachmann [Pri94] darauf hin, dass das ermittelte Verhältnis der benötigten Elemente der Löslichkeit von Kohlenstoff in der Gasphase entspricht.



BIAS ID 142079

Bild 8: (A) C–H–O Phasendiagramm für das Diamantwachstum nach Bachmann et al. [Bac91] und (B) die berechnete Löslichkeit von Kohlenstoff in einem H–O–Gemisch bei 1400 K bis 3000 K und 2600 Pa (nach [Pri94])

Durch die Kenntnis der möglichen Prozessbedingungen verlagerten sich die Untersuchungen auf die resultierenden Kristallstrukturen und die möglichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Dabei zeigte sich, dass bei der CVD-Synthese überwiegend Kombinationen aus den Kristallrichtungen  $\{100\}$  und  $\{111\}$  als äußere Begrenzung der Kristalle auftreten, wie sie in Bild 9 zu sehen sind. Wild et al. leiteten aus dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallrichtungen einen Wachstumsparameter  $\alpha$  her, welchen sie mit der Methankonzentration und Oberflächentemperatur verknüpften [Wil94].



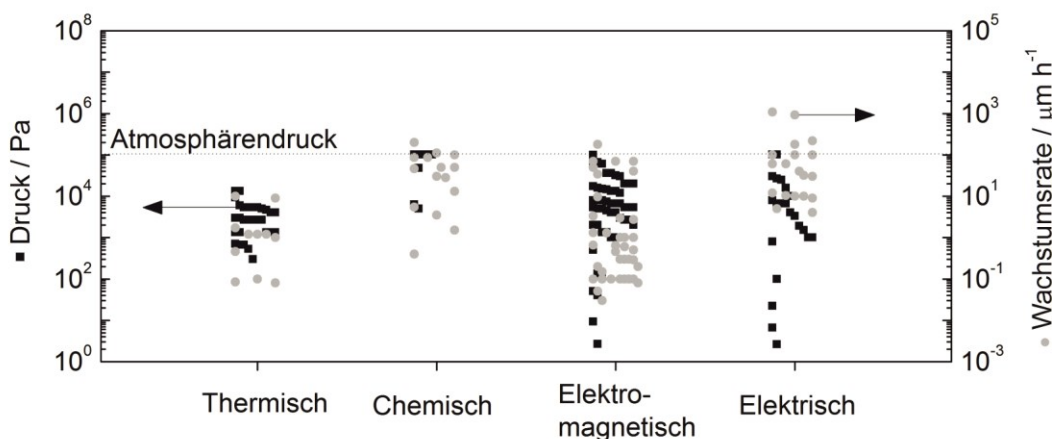
BIAS ID 142080

Bild 9: Kombinationen der Kristallrichtungen wie sie bei der CVD-Synthese zu finden sind, sowie der von Wild et al. verwendete Wachstumsparameter  $\alpha$  (nach [Wil94])

Diese Versuche zeigten, dass es einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Kristallausrichtung gibt. G. C. Chen et al. nutzten dieses 2007, um durch eine stufenweise Veränderung der Prozessgase die Eigenspannungen in freistehenden mehrlagigen nano- und mikrokristallinen Diamantschichten zu verringern [Che07]. Eine Vorhersage

der Kristallstruktur durch eine Veränderung der Prozessgase ist bis heute jedoch nicht möglich.

Neben der verbesserten Kontrolle der Kristallstruktur wurde insbesondere eine Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit erzielt. So konnten die anfänglichen Wachstumsraten von  $0,1 \mu\text{m/h}$  auf bis zu  $930 \mu\text{m/h}$  gesteigert werden [Oht90]. Schwander et al. zeigten durch den Vergleich von mehr als 100 Experimenten, dass die Steigerung der Wachstumsrate auf einer Erhöhung der zugeführten Energiemengen bei gleichzeitiger Zunahme der Prozessgase beruht (siehe Bild 10) [Sch11]. Sie wiesen darauf hin, dass kein Versuch den Atmosphärendruck überschreitet und hierdurch derzeit eine obere Grenze der Wachstumsrate gegeben ist.



BIAS ID 142081

Bild 10: Prozessdruck und Wachstumsrate bei CVD-Synthese von Diamantschichten bei über 100 Experimenten (nach [Sch11])

## 2.4 Beschichtung und Modifikation





### 2.4.1 CVD-Beschichtungsverfahren

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, unterscheiden sich die Herstellungsverfahren bezüglich der Energiezufuhr, des Prozessdruckes und der sich hieraus ergebenden Wachstumsgeschwindigkeit der Diamantschichten. In Bild 10 erfolgt die Aufteilung der Prozesse anhand der physikalischen Wechselwirkungen. Unter Berücksichtigung der Anwendungsgebiete kann eine Aufteilung in die Kategorien thermisch, Plasma-Jet, Plasma-Ball und chemische Verbrennung, wie sie in Bild 11 illustriert sind, erfolgen.

Großflächige Beschichtungen von Blechen mit über  $0,5 \text{ m}^2$  Ausdehnung werden über das Hot-Filament-Verfahren durchgeführt und finden bereits Anwendung in Fließbandprozessen [Fry03]. Auch dicke Diamantfenster, welche in Mikrowellenöfen produziert werden, können bereits industriell hergestellt werden [Bra97]. Zwar zählt die Beschichtung von Schneid-, Bohr- und Fräswerkzeugen zu den ursprünglichen



Anwendungsgebieten, jedoch wird das Aufwachsen von funktionalisierten Diamantschichten noch immer beforscht [Zha13a].

	<b>Geometrie / Anwendung</b>	<b>Anwendbare Verfahren</b>	<b>Übliche Ausdehnung</b>	<b>Schicht- dicke</b>
	<b>Flächige Beschichtung</b> Bleche	Hot-Filament	0,5 m <sup>2</sup>	1 µm bis 10 µm
	<b>Dickschicht Diamant</b> optische Fenster Werkzeuge	Plasma-Ball-CVD Plasma-Jet-CVD	∅160 mm	100 µm bis 10 mm
	<b>Lokale Beschichtung</b> Wendeschneideplatte Bohrer / Sägeblatt	Hot-Filament Plasma-Ball/Jet -CVD Combustion flame	5•5 mm <sup>2</sup>	1 µm bis 5 µm
	<b>Großwerkzeuge</b> lokale Beschichtung	Plasma-Jet-CVD	2•2 cm <sup>2</sup>	1 µm bis 10 µm

BIAS ID 142082

Bild 11: Anwendungsgebiete der verschiedenen Beschichtungsverfahren im Bereich der Werkzeuge

Für die Beschichtung von Bauteilen mit großer geometrischer Tiefe, wie sie in der Automobilfertigung eingesetzt werden, existieren Ansätze mit Plasma-Jet-Verfahren, welche durch den Verzicht einer Prozesskammer besonders geeignet sind. Hierbei stellt im besonderen Maße die Haftung der Schichten und die Auswahl und Vorbehandlung der Werkzeuge eine besondere Herausforderung dar.

#### 2.4.2 Ionenimplantation

Probleme beim Dotieren von Diamantschichten entstehen einerseits durch die extrem hohe Dichte des Materials und der damit verbundenen Schwierigkeit Atome in das Gitter einzubringen [Wan09] und andererseits durch das kleine Prozessfenster, in dem ein Diamantwachstum möglich ist.

Bei der Ionenimplantation erfolgt das Einbringen der Fremdstoffe im Anschluss an die Synthese, wodurch der CVD-Prozess ohne Einschränkung erfolgen kann. Durch die hohe kinetische Energie der Ionen von einigen keV wird gewährleistet, dass die Ionen ins Diamantgitter eindringen können. Beim Beschuss durch Ionen kann jedoch eine Beschädigung des Gitters nicht verhindert werden, was bis zur vollständigen Zerstörung der Gitterstruktur führen kann [Zha99].

Aufgrund ihrer Ausführlichkeit seien hier die Versuche von K. Ueda mit den Elementen B, Al, Ga, Mg und Be [Ued08] sowie die Versuche von J. F. Prins [Pri02] mit den Elementen B, C, N und O beispielhaft genannt. Diese nutzten Beschleunigungsspan-

nungen von 25 bis 130 keV und Ionenströme von  $10^{14}$  bis  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  und erreichten hierdurch B-Konzentrationen von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Beide Untersuchungen sind exemplarisch dafür, dass durch den Beschuss von Ionen die gewachsenen Diamanten beschädigt wurden, weshalb ein anschließendes Ausheilen der Schichten durch Ausheizen durchgeführt wird. Prins Ansatz ist hierbei die Beschädigung der Struktur bei der Implantation durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu minimieren und die anschließende Ausheilung bei nur 670 K durchzuführen. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Ausheilung der gewachsenen Diamantschicht bei Ueda in einer Diamantpresse bei 6 GPa und 1500 K, was dem HPHT-Verfahren entspricht. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass ein hoher technischer Aufwand betrieben wird, jedoch eine Beschädigung der CVD-Schicht nicht vermieden werden kann.

### 2.4.3 In-situ Dotierung

Für die in-situ Dotierung kommen thermische und plasmagestützte Prozesse zum Einsatz. In den thermischen Prozessen kann infolge der geringen Energiedichten nur ein gasförmiger Präkursor genutzt werden [Wer98]. Bei plasmabasierten Prozessen können aufgrund der höheren Energiedichte Präkursoren in Form von Gas [LC03] oder Feststoff [Ued09] eingesetzt werden. Als gasförmige Präkursoren kommen meist borhaltige Gase wie Diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) [Wer98], Trimethylboran ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}$ ) [Sam96] und Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [Zha93] zum Einsatz. Dies begründet sich in dem geringen Atomradius im Gegensatz zu anderen Dotanden, der hohen Dotierbarkeit von bis zu  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [Wan09], der Einsatzfähigkeit in elektrischen Bauteilen [Gra00] und der Verfügbarkeit borhaltiger Gase. Der Vorteil eines gasförmigen Präkursors ist die gezielte Dotierung bei gleichzeitigem Diamantwachstum. Nachteilig sind die meist toxischen Eigenschaften und die beschränkte Verfügbarkeit metallhaltiger Gase.

Die Dotierung einer Diamantschicht durch das gleichzeitige Verdampfen eines Festkörpers im Plasma der CVD-Synthese wurde zum ersten Mal 1996 von A. Aleksov et al. [Ale99] veröffentlicht und 2009 von K. Ueda und M. Kasu [Ued09] zur Herstellung von oberflächendotierten einkristallinen Diamanten mit Konzentrationen von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  eingesetzt.

Das Ziel war der Einsatz von Bor und Beryllium als Dotierungsmaterial für Feldeffekttransistoren, ohne dass die Präkursoren in einem Gas gebunden sein müssen. Der Vorzug dieses Verfahrens besteht in der unbegrenzten Auswahl an Dotanden bei gleichzeitigem Diamantwachstum. Dabei stellte Ueda [Ued09] einen Zusammenhang zwischen Eindringtiefe des Präkursors, eingestrahlter Mikrowellenleistung und Dotierungskonzentration her. Das Fehlen der Angabe einer Verdampfungsrate und die geringe Konzentration in den Diamantschichten bei maximaler Zufuhr der Stäbe lässt darauf schließen, dass die Gewichtsänderung der verwendeten Stäbe nicht im messbaren



Bereich lag, da die Energiedichte im Plasma nur einen geringen Abtrag erzeugt. Eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Werkstoffe, Plasmen und Energiedichten ist aufgrund des Fehlens einer analytischen Beschreibung der Vorgänge nicht möglich.

#### 2.4.4 Zwischenschichten durch PVD und thermisches Spritzen

Mit der hohen Prozesstemperatur der CVD-Synthese und der Reaktionsfreudigkeit der Prozessgase Methan und Wasserstoff geht eine Einschränkung der verwendbaren Werkstoffe einher. Die direkte Beschichtung von Bauteilen, ohne Verwendung einer Zwischenschicht, erfolgt daher meist nur auf Silizium [Tak01], Molybdän [TA02] und Wolframcarbid [Mal99]. Für die Beschichtung weiterer Werkstoffe erfolgt gewöhnlich die Abscheidung einer Zwischenschicht durch PVD, die als Diffusionsbarriere und Haftvermittler verwendet wird. Die Herstellung von Diffusionsbarrieren nach dem Prinzip der CVD-Synthese erfolgt unter ähnlichen Bedingungen [Cab08] und wird daher nicht separat ausgeführt. Obwohl die Definition der physikalischen Gasphasenabscheidung vorsieht, dass durch Verdampfen eines Werkstoffes und anschließender Sublimation an einer Oberfläche die Schichtherstellung erfolgt [Sch13], wird auch das Zerstäuben (Sputtern) in diesem Zusammenhang den PVD-Verfahren zugeordnet [Bob08a].

Aufgrund der industriellen Bedeutung beschäftigt sich der Großteil der Untersuchungen mit der Beschichtung von Stahl. Durch die sehr hohen Verdampfungstemperaturen kommen hierbei die Werkstoffe Molybdän und Wolframcarbid nur in geringen Mengen als Zwischenschichten zum Einsatz. Stattdessen behandeln die meisten Untersuchungen die Verwendung von CrN [Bui02], TiC/TiN [Pol06] und siliziumhaltigen Zwischenschichten wie SiC [Hei14]. Ein wesentliches Kriterium ist, dass die Herstellung dieser Schichten unter Ausschluss der Atmosphäre in einer Vakuumkammer erfolgt. Hierdurch ergibt sich wie für die CVD-Synthese in Abschnitt 2.3 eine weitgehende Einschränkung der möglichen Probengeometrie und Größenordnungen.

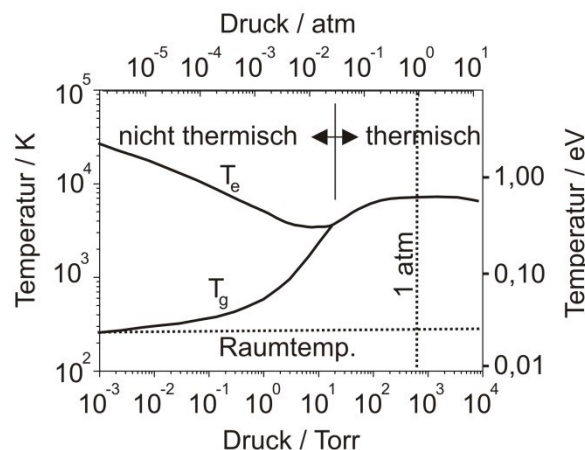
Um die Verwendung einer Prozesskammer zu umgehen, kann anstelle einer PVD-Beschichtung eine thermische Spritzschicht aufgebracht werden. Hierbei muss jedoch in Kauf genommen werden, dass bei der herkömmlichen Beschichtung mit Pulver die Schichtdicke einerseits auf 200  $\mu\text{m}$  [Wei10] bis 600  $\mu\text{m}$  [Afz14] ansteigt und andererseits die Dichte und Homogenität nicht an eine PVD-Schicht heranreicht [Zha13b]. Durch die Verwendung von höheren Energiedichten und Drähten [Bob08b] statt Pulver kann jedoch eine gesteigerte Zerstäubung des Ausgangsmaterials erreicht werden, was zu einer dichteren Schicht führt [Li10].

## 2.5 Atmosphärische-Laser-Plasmen

### 2.5.1 Energie- und Dichteverteilung

Plasma wird gewöhnlich als teilweise bis vollständig ionisiertes Gas beschrieben, in welchem positiv und negativ geladene Teilchen vorkommen. Hierbei wird keine Abhängigkeit vom Ionisationsgrad der Materie festgelegt, wodurch fast sämtliche existierende Materie zu den Plasmen gezählt werden kann. Der Vergleich von Plasmen erfolgt über die Elektronentemperatur und Elektronendichte. Die Elektronentemperatur entspricht hierbei der kinetischen Energie der Teilchen. Plasmen, welche im Labor erzeugt werden können, existieren in allen Aggregatzuständen mit einer Variation von 35 Größenordnungen in der Teilchendichte und acht Größenordnungen in der Teilchenenergie.

In Beschichtungsprozessen ist die Iontemperatur und Ionendichte von entscheidender Bedeutung. In Abhängigkeit des Druckes, des Wirkungsquerschnitts und der Anregungsenergie können die Elektronen- ( $T_e$ ) und Iontemperaturen ( $T_g$ ) stark voneinander abweichen. In den meisten Quellen, welche dieses berücksichtigen, wird das in Bild 12 dargestellte Verhältnis von Elektronen- ( $T_e$ ) zu Ionenenergie ( $T_g$ ) angenommen [Bou94]. Es ist jedoch zu beachten, dass die illustrierte Abhängigkeit an einem argonbasierten Arc-Jet-Plasma aufgenommen wurde und wegen des Zusammenspiels mit der Energiezufuhr nicht ohne Abweichungen auf beliebige Plasmen übertragbar ist.



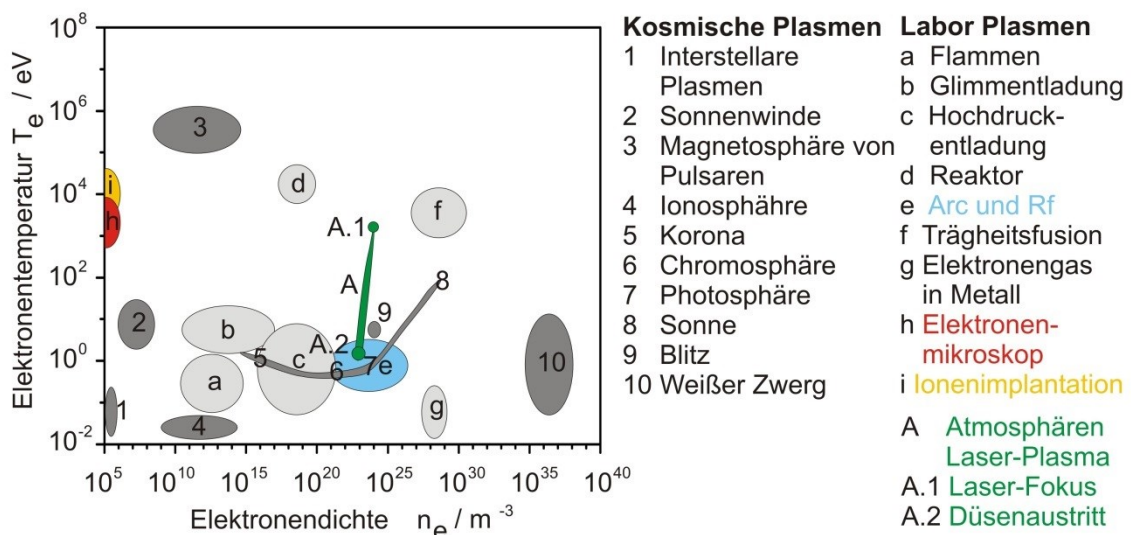
BIAS ID 142083

Bild 12: Theoretische Druck- und Energieabhängigkeit eines Arc-Jet-Plasmas, wie es häufig zur Annahme eines LTE-Plasmas genutzt wird (nach [Bou94])

In dem illustrierten Arc-Jet-Plasma gleichen sich die Elektronen- und die Gastemperatur durch Erhöhung des Druckes immer weiter an, bis sie auf gleichem Niveau sind. Von diesem Punkt ab wird davon ausgegangen, dass das Plasma in einem lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE) ist. Hierbei sollte beachtet werden, dass in amerikanischer und europäischer Literatur von einem „hot“ Plasma gesprochen wird, wohingegen in der russischen Literatur von einem „low temperature“ Plasma die Rede ist [Bou94]. Mit der

Annahme, dass der Verlauf in Bild 12 auf ein Atmosphärisches-Laser-Plasma angewandt werden kann, wird davon ausgegangen, dass die Elektronentemperatur der Ionentemperatur entspricht.

Die Angaben der Teilchenenergie in einem Laserplasma unterscheiden sich je nach Quelle um bis zu zwei Größenordnungen. M. Sebastian [Seb02] nutzt eine Plasmatemperatur von 10000 K bis 20000 K, was einer kinetischen Energie von 1 eV bis 2 eV (Punkt A.2 in Bild 13) entspricht, um das Verhalten eines Laser-Plasmas zur CVD-Synthese zu beschreiben [Seb02]. Hierbei liegt die von ihm angenommene Temperatur in mehreren Millimetern Abstand zum Fokus des Lasers vor, weshalb die angegebene Temperatur nicht der Teilchenenergie im Fokus des Lasers entspricht. Auch Vollertsen et al. stützen ihre Berechnungen auf eine gemessene Plasmatemperatur von 10000 K [Vol10]. Jedoch geben sie an, dass die Temperatur in einem Abstand von über 14 mm mittels Optischer Emissionsspektrometrie (OES) gemessen wurde. Die Temperatur entspricht hierdurch dem Mittelwert des gesamten erwärmten Gasstroms und nicht dem Laserfokus.



BIAS ID 142084

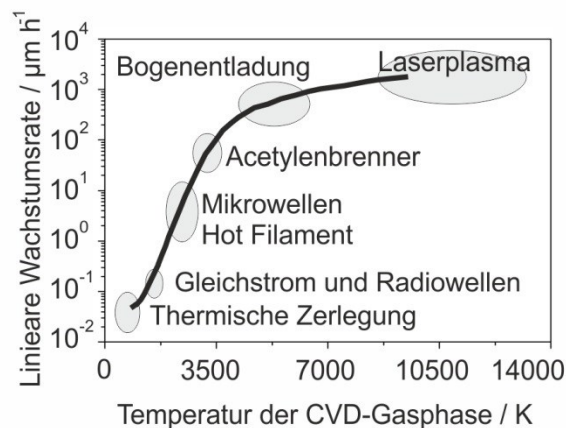
Bild 13: Vergleich der Elektronentemperatur und Elektronendichte verschiedener Plasmen (nach [Lie05] und [Bou94]). Das Elektronenmikroskop (h) und die Ionenimplantation (i) entsprechen nicht der Definition eines Plasmas, veranschaulichen aber die mögliche Nutzbarkeit eines atmosphärischen Laserplasmas

Die Bestimmung der Temperatur in dem Fokus eines laserbasierten Plasmas kann durch „time-of-flight“ (TOF), Langmuir-Sonden oder Röntgenspektroskopie erfolgen. Hierfür wird jedoch eine mit Unterdruck betriebene Prozesskammer benötigt. A. E. Ehler ermittelte Ionenenergien eines CO<sub>2</sub>-Laser gepulsten Plasmas bei einem Umgebungsdruck von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa durch TOF-Messungen von bis zu 140 keV

(Punkt A.1 in Bild 13) [Ehl75]. Basierend auf den Messungen von M. Sebastian [Seb02], F. Vollertsen [Vol10] und A. E. Ehler [Ehl75] wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Energiedichte in einem atmosphärischen Laser-Plasma, wie er von Konov et al. zur Synthese von Diamantschichten benutzt wird, durch den grün hinterlegten Bereich in Bild 13 dargestellt werden kann [Kon98].

### 2.5.2 Laserbasierte CVD-Synthese

Die ersten Veröffentlichungen, in welchen ein Laser als Energielieferant zur Erzeugung eines Plasmas in einer CVD-Diamantsynthese genutzt wird, erfolgten 1993 [Reb93] bis 1994 [Reb94] von J. H. H. Rebello und V. V. Subramaniam. In ihren Experimenten untersuchten sie den Einfluss unterschiedlicher Prozessgase auf das Diamantwachstum in einem laserbasierten Prozess. Die Behauptung, dass die Synthese bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann, welche sie 1994 veröffentlichten, findet sich in späteren Jahren nicht wieder.



BIAS ID 142085

Bild 14: Graphische Darstellung der Wachstumsrate nach Bachmann [Dav94], erweitert um das Laserplasma von M. Sebastian [Seb02]

Die Synthese von Diamantschichten unter Prozessbedingungen, die den Beschreibungen in Abschnitt 2.3 entsprechen, wurde zuerst 1998 von V.I. Konov et. al. durchgeführt [Kon98]. Hierbei erreichten sie Wachstumsraten von  $30 \mu\text{m/h}$  bis  $50 \mu\text{m/h}$ . S. Metev erweiterte diese Technik 2002 durch Entfernen der Prozesskammer und der Abscheidung von Diamantschichten bei Atomsphärendruck. Im selben Jahr prognostizierte M. Sebastian in seiner Dissertation [Seb02], dass aufgrund der hohen Plasmatemperaturen Wachstumsraten von einigen  $\mu\text{m/sec}$  ermöglicht werden, wie sie in Bild 14 dargestellt sind. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Wachstumsrate nicht von der Plasmatemperatur, sondern von der Energiemenge abhängt [Sch11], weshalb die Wachstumsraten des laserbasierten Plasmas in der Größenordnung der Bogenentladungen liegen.

## 2.6 Anwendungsgebiete und Prüfsysteme von Diamant

### 2.6.1 Mechanik

Aufgrund der hohen Härte und des hiermit einhergehenden geringen abrasiven Verschleißes wird Diamant auf Werkzeugen verwendet. Die Art der Anwendung lässt sich in drei Fälle unterteilen, welche von der Größe der Diamanten abhängt. Wenige mm<sup>3</sup> bis maximal 1 cm<sup>3</sup> große einkristalline Diamanten werden mittels HPHT hergestellt und an den Kanten von Schneide- und Fräswerkzeug eingesetzt [Wan12]. Diamanten in der Größenordnung von 10 nm bis 100 µm werden als Hartstoffpartikel auf Trennscheiben aufgebracht oder in Suspensionen zum Läppen und Polieren verwendet. Muss eine größere Fläche gegen Verschleiß geschützt werden, kommen meist Diamantbeschichtungen auf WC-Co oder Siliziumverbindungen, wie festphasengesintertes Siliziumkarbid (SSiC), zum Einsatz [Sch07].

Die genormten Testsysteme zum Bestimmen von Versagenskriterien eines Schichtsystems umfassen die Bestimmungen der Härte, der Haftfestigkeit und des Verschleißverhaltens. Bei der Anwendung dieser Messmethoden auf polykristallinen CVD-Diamantschichten zeigt sich jedoch, dass durch die außergewöhnlichen Eigenschaften von Diamant die Prüfkörper oft zerstört werden und daher die genormten Testverfahren nur bedingt aussagekräftig sind. Am verständlichsten ist dies bei Testverfahren, welche eine Diamantspitze nutzen, um Schichteigenschaften zu bestimmen, wie es bei klassischen Härtemessungen und „Scratch-Tests“ der Fall ist.

Eine anschauliche Untersuchung des „Scratch-Tests“ an Diamantschichten bei Variation der Zwischenschichten wurde 1996 von Endler et al. veröffentlicht [End96]. Hierbei zeigten sie, dass die beste Haftung mit den Werkstoffen SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erreicht wird. Jedoch kommen sie auch zu dem Schluss: „the scratch test is not the best method for diamond films because of the high wear of the scratch tip“. Auch bei der konventionellen Härtemessung durch einen Indenter kann eine Beschädigung der Diamantspitze meist nicht vermieden werden. Aus diesem Grund bezeichnen Blank et al. diese Messung auch als fragwürdig und versuchen dies mit einer Spitze aus C<sub>60</sub> Fullerenen zu kompensieren [Bla98]. Zwar zeigen sie, dass ihr Messaufbau dafür geeignet ist, um eine Härtemessung von „superhard materials“ [Bla98] durchzuführen, jedoch fehlt derzeit eine geeignete Norm, um dieses Messverfahren im Bereich der Anwendung durchzuführen.

Messverfahren, bei denen der Prüfkörper normalerweise nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, sind die Abreißprüfung (Pull-off Test) [Din12] und Indenter-Messungen, welche eine Kugel als Prüfkörper verwenden [Bui04]. Jedoch zeigt sich auch hier, dass diese Messverfahren ungeeignet sind, um belastbare Versagenskriterien der Schichten

zu liefern. In diesem Zusammenhang zeigten Ali et al. [Ali00], dass bei Anwendung der Abreißprüfung nicht die Diamantschicht vom Substrat getrennt werden konnte, sondern immer die Klebeverbindung zwischen Prüfkörper und Diamantschicht versagt. Bei der Indenter-Messung kann hingegen eine Beschädigung der Diamantschicht beobachtet werden [Lod13]. Jedoch tritt insbesondere bei dieser Messmethode der „thin ice-effect“ auf, welcher zu einem Versagen des Schichtsystems aufgrund einer zu geringen Schichtdicke und eines zu weichen Substrats führt. Dies verhindert eine direkte Verknüpfung des Versagensverhaltens mit den Eigenschaften der Diamantschicht.

Die Auswirkung einer modifizierten Diamantschicht auf ein geändertes Verschleißverhalten wird daher oft durch die direkte Anwendung in einem Modell- oder Prüfsystem durchgeführt. Die einfachsten Modellsysteme stellen hierbei Rotationstribometer dar [Bob08a]. Das in diesen Modellversuchen ermittelte Verschleißverhalten ist jedoch stark von dem gewählten System und den Prüfparametern abhängig. Um verschiedene Werkstoffe und Modifikationen miteinander vergleichen zu können, muss daher immer auf das gleiche Prüfsystem zurückgegriffen werden. Da derzeit jedoch keine Norm für die Untersuchung für Diamantschichten existiert, kommen eine Vielzahl von unterschiedlichen Prüfsystemen zum Einsatz. Eine umfangreiche Untersuchung von „Reibung und Verschleiß von CVD-Diamantschichten in trockenen flächigen Gleitkontakten“ wurde 2007 durch die Dissertationsschrift von André Schade veröffentlicht [Sch07]. Hierbei zeigt er, dass der Verschleiß zweier rotierender Diamantscheiben durch das von Gunnars und Alahelsten [Gun96] veröffentlichte Verschleißverhalten beschrieben werden kann.

Aus den Untersuchungen zum Verschleiß der Diamantschichten kann geschlossen werden, dass der Vergleich von Diamantschichten mit anderen Werkstoffen nicht über die üblichen Prüfsysteme erfolgen kann, sondern stattdessen anhand eines einfachen Modellsystemes wie einem Rotationstribometer oder direkt in der Anwendung untersucht werden muss. Geeignete Prüfsysteme sind hier der „Ball-on-Plate-Test“ oder „Pin-on-Disk-Test“.

## 2.6.2 Optik

Als Konsequenz aus der bereits erwähnten großen Bandlücke weist Diamant eine Transparenz von über 70 % für elektromagnetische Strahlung im Bereich von 200 nm bis über 100  $\mu\text{m}$  auf. Aufgrund seiner hohen thermischen Leitfähigkeit können in diesem Wellenlängenbereich größtmögliche optische Leistungen durch einen Diamanten transmittieren. Aus diesem Grund werden CVD-Diamantscheiben als Optiken für Hochleistungs-CO<sub>2</sub>-Laser, welche eine Wellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$  besitzen, genutzt [Mas96]. Der wichtigste Konkurrenzwerkstoff, welcher ähnliche optische Eigenschaften besitzt und daher für CO<sub>2</sub>-Optiken genutzt wird, ist ZnSe. Da ZnSe bei seiner Zerset-

zung sehr giftigen Selenwasserstoff bilden kann, werden diese Optiken jedoch immer mehr durch Diamant-Optiken ersetzt. Aufgrund der höheren Festigkeit können die Diamant-Optiken hierbei um einen Faktor 6 dünner sein als entsprechende ZnSe-Optiken [Mil13].

Im Gegensatz zu den 1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  dicken CVD-Diamantschichten, welche in der Mechanik zum Einsatz kommen, müssen die nur einige Millimeter starken Diamantfenster eine hohe Reinheit und Güte aufweisen. Die Produktion der Diamantfenster erfolgt daher maßgeblich über Mikrowellenreaktoren, welche einerseits eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit ermöglichen und andererseits durch die homogene Verteilung des Plasmas eine gleichmäßige Qualität ermöglichen [Sus98].

### 2.6.3 Elektrik

Der kristalline Diamant stellt einen perfekten Isolator dar. Aufgrund des technischen Aufwandes bei der Herstellung und der einhergehenden hohen Kosten kommt Diamant jedoch nicht als Isolator zur Anwendung. In der Elektrik finden sich stattdessen nur dotierte Diamanten, welche als Halbleiter verwendet werden. Nach Aleksov et al. kann das Anwendungsgebiet auf dotierte HPHT- und dotierte CVD-Diamanten aufgeteilt werden [Ale04]. HPHT-Diamanten werden hierbei als einkristalline Substrate für Detektoren im UV-Bereich und als Ausgangsbasis für Dioden und Feldeffekttransistoren genutzt. Polykristalline CVD-Diamanten werden als mikroelektromechanische Systeme (MEMS), großflächige Detektoren und Feldemitter-Array (FEA) genutzt. Wie auch im Bereich der optischen Anwendung müssen die Diamantschichten eine hohe Reinheit und Homogenität aufweisen, weshalb die Herstellung nur mit kammerbasierten Verfahren erfolgt.

Neben diesen klassischen Gebieten der Elektrik erfolgt die Anwendung von leitfähigen Diamantschichten in drei weiteren Bereichen, bei denen aufgrund des Anforderungsprofils auch atmosphärische Plasma-Verfahren zur Herstellung der Diamantschichten genutzt werden können. Der erste Bereich betrifft die Bearbeitbarkeit und Strukturierung einer Diamantoberfläche. Da die mechanische Bearbeitung stark limitiert ist, muss auf Laser-, Elektron- und Ionenstrahlbasierte Verfahren zurückgegriffen werden. Insbesondere die Bearbeitung mittels Funkenerosion (electrical discharge machining) benötigt hierbei eine leitfähige Oberfläche [Lu06]. Das zweite Einsatzgebiet kann der Elektrochemie zugeordnet werden und beinhaltet den Einsatz von Diamantelektroden in chemisch „sehr aggressiven“ Medien [MH07]. Ein großes Teilgebiet beschäftigt sich hierbei mit der Reinigung von verschmutztem Wasser durch Bor-Dotierte Diamantelektroden [Ziv13]. Das dritte Einsatzgebiet stellt eine Überschneidung von Elektrik und Mechanik dar. Durch dotierte Diamantschichten können elektrisch leitende Kontakte

hergestellt werden, die einer hohen mechanischer Beanspruchung standhalten können [Lia08]. Ein Beispiel für den Einsatz dieser dotierten Diamantschicht ist die Verwendung als Schutzschicht auf einer Matrize beim Tiefziehen [Wan13].

## **2.7 Fazit aus dem Stand der Technik**

Die Herstellung und Anpassung von Diamantschichten kann durch die Abscheidung von Zwischenschichten durchgeführt werden. Hierfür muss eine sequenzielle Ausführung von PVD, thermischem Spritzen und CVD-Prozessen erfolgen. Um jedoch unabhängig vom zu beschichtenden Werkzeug eine lokale Diamantschicht aufzubringen, wird eine Kombination von Prozessen benötigt, die Zwischen- und Diamantschichten ohne Prozesskammer herstellen können.

Aufgrund der Möglichkeit, ohne Elektroden oder andere empfindliche Bauteile eine maximale Energiedichte in einem Schutzgas zu erzeugen, kann der Einsatz eines Lasers als Energielieferant eines Plasma-Jets dafür genutzt werden, diese Anforderungen in nur einem Prozess zu kombinieren. Jedoch ist nicht bekannt, ob die Leistungsaufnahme des Plasmas bei Atmosphärendruck ausreicht, um ohne direktes Laserstrahlverdampfen beliebige Werkstoffe in atomarer Form zu zerstäuben und durch Sublimation als Zwischenschicht auf einer Oberfläche abzuscheiden. Es ist jedoch zu erwarten, dass die durch ein atmosphärisches Laser-Plasma hergestellten Diamant-Schichtsysteme geeignet sind, um als abschließende Hartstoffschicht gegen mechanischen Verschleiß zu schützen.



### 3 Zielsetzung

Eine Diamantbeschichtung stellt die widerstandsfähigste Schutzschicht dar, welche auf Werkstoffen aufgebracht werden kann, um sie gegen mechanischen und chemischen Verschleiß zu schützen. In zahlreichen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Eigenschaften der Diamantschichten so gut sind, dass Modifikationen dieser Eigenschaften mit genormten Prüfsystemen, wie sie für andere Hartstoffschichten angewandt werden, in den meisten Fällen nicht nachgewiesen werden können. Ein gewichtiger Grund, warum Diamantschichten nicht in sämtlichen Bereichen der Produktionstechnik zum Einsatz kommen, liegt in der geringen Auswahl an Werkstoffen, welche beschichtet werden können.

In diversen grundlagenorientierten Projekten wurde daher die Verwendung von Diffusionsbarrieren und Haftschichten untersucht. Hieraus ergab sich das Wissen über die Prozessschritte und Zwischenschichten, welche das Aufwachsen von Diamant erlauben. Hier wird eine der allgemeinen Herausforderungen beim industriellen Diamantbeschichten deutlich: Die entwickelten Schichtsysteme müssen auf Werkzeuge übertragen werden, welche nicht an die Beschichtungssysteme angepasst werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch den Einsatz von Feststoff-Präkursoren in einem laserbasierten Plasmaverfahren Diffusionsbarrieren ohne Prozesskammer aufbringen zu können, um hierdurch eine anschließende lokale Diamantbeschichtung zu ermöglichen. Die Herausforderung besteht hierbei insbesondere in dem reproduzierbaren Aufwachsen von Diamantschichten ohne Prozesskammer und der Bestimmung möglicher Feststoffe für die Verdampfung.

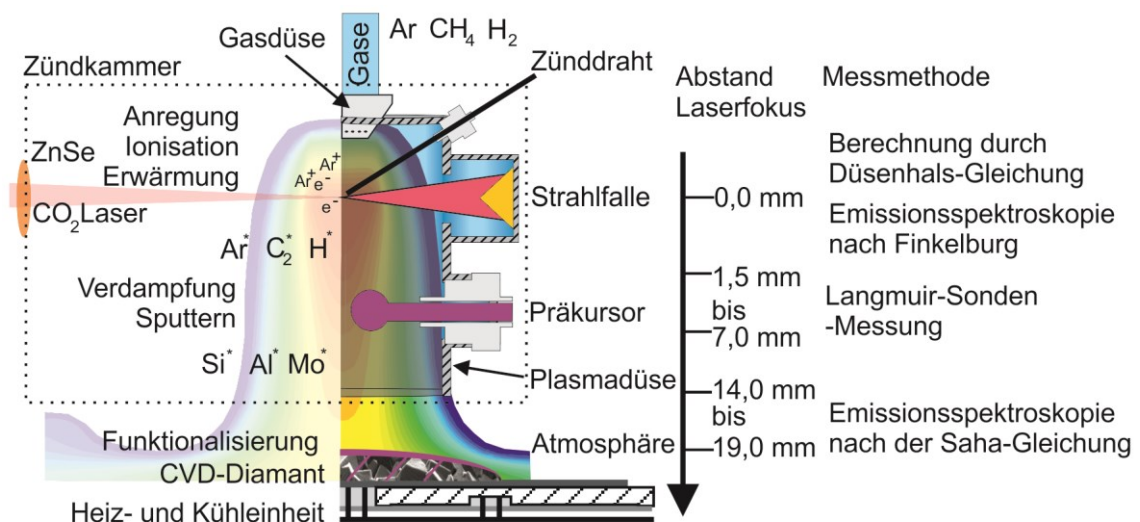
Durch Kombinieren des PVD- und CVD-Prozesses soll außerdem die Möglichkeit untersucht werden, in die Diamantschichten verschiedene Elemente einbringen zu können. Um das Potential des Prozesses repräsentativ darzustellen, soll mit der Verwendung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiC}$  gezeigt werden, dass durch die Zufuhr verschiedener Präkursoren unterschiedliche Schichtsysteme ermöglicht werden.



## 4 Methoden und Werkstoffe

### 4.1 Bearbeitungskopf des CVD-PVD-Prozesses

Aufgrund der steigenden Absorption des Plasmas bei höheren Wellenlängen wird ein Hochleistungs-CO<sub>2</sub>-Laser der Firma Trumpf (TLF 6000) mit einer Wellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$  als Energielieferant für den Plasma-Jet ausgewählt. Der Laserstrahl wird durch ein ZnSe-Fenster ( $\varnothing = 70 \text{ mm}$ ) in eine mit Argon geflutete Zündkammer eingebracht und über einen Kupferspiegel mit einer Brennweite von 175 mm in der Mitte der Zündkammer fokussiert (siehe Bild 15). Der Ausgangspunkt des Plasma-Jets liegt hierdurch im Fokus des Laserstrahls. Die nicht vom Plasma absorbierte Laserstrahlung wird von einer gekühlten Strahlfalle aufgenommen.



BIAS ID 142086

Bild 15: Prinzipskizze des Prozesses mit Gewichtung auf die wesentlichen technischen Merkmale sowie der Ausgangsmaterialien und der möglichen Bestandteile des Plasma-Jets

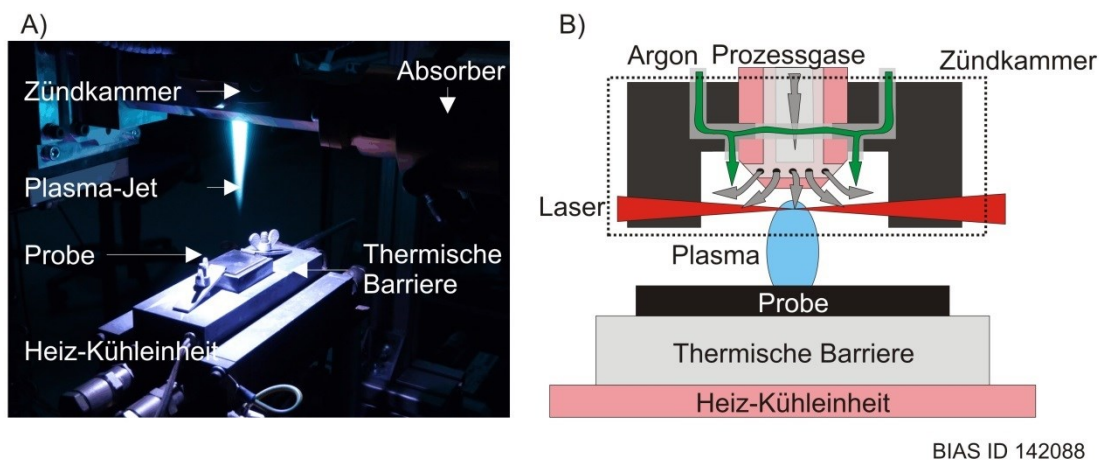
Da die maximale Laserausgangsleistung von 6 kW nicht ausreicht, um einen Gasdurchbruch zu generieren, erfolgt die Zündung des Plasmas durch Thermoemission mittels des kurzzeitigen Einbringens eines Titandrahtes 1 mm hinter dem Fokus in der optischen Achse des Laserstrahls. Um die Zündkammer vor Sauerstoff aus der Atmosphäre zu schützen, wird an vier verschiedenen Punkten ein Spül-Gas mit insgesamt 10 slm bis 20 slm Argon eingebracht.

Die Absorption des Laserstrahls und die daraus resultierende stromlinienförmige Gestalt des Plasma-Jets werden durch die Prozessgase geprägt, welche oberhalb des Laserfokus durch die aus Kupfer bestehende Gasdüse eingebracht werden. Nach Verlassen der Gasdüse treten die Gase in den Bereich der zylinderförmigen Plasmadüse ein (14 mm Durchmesser, 24 mm Länge), wo die Fokussierung des Lasers und die Zufuhr

der Präkursoren erfolgt. Die Prozessgase bestehen aus Methan und Wasserstoff, welche 2 Meter vor Eintritt in die Zündkammer über Gasflussregler der Firma MKS in den Argonfluss beigemischt werden. Aufgrund der Brand- und Explosionsgefahr der Prozessgase durch eine mögliche elektrostatische Aufladung besteht die Verrohrung der Prozessgase aus geerdetem Edelstahl und Wellschläuchen.

Durch die Absorption von 2 kW bis 5 kW der Laserstrahlung wird der Plasma-Jet aufrechterhalten. Im Bereich des Fokus erfolgt eine Ionisation, Erwärmung, Anregung und Aufspaltung der Moleküle und Atome. Mit Zunahme des Abstandes zum Laserfokus entsteht ein Rückgang der Ionisation und Gleichverteilung der kinetischen Energie. Bei Austritt der Gase nach Durchlaufen der Plasmadüse wird von einer vollständigen Durchmischung ausgegangen. Für einen Abstand von 25 cm von der Probe zur Zündkammer ist der entstehende Plasma-Jet in Bild 16 A dargestellt.

Um die Position der Präkursoren im Plasma variieren zu können, stehen vier unterschiedliche Zündkammern zur Verfügung. In allen vier Varianten können jeweils drei Präkursoren 3 mm unterhalb des Laserfokus durch Vorschubeinheiten mit Geschwindigkeiten von 0,03 mm/min bis 210 mm/min, in einem Winkel von 15° oder 45° zur Vertikalen, eingebracht werden. Die Präkursoren stehen hierbei in einem Winkel von 120° (siehe Bild 17 A) oder 90° zueinander. Die Zündkammer und die Plasmadüse, welche aus den Werkstoffen Kupfer und Zink hergestellt sind, erlauben die Zufuhr von Präkursoren mit einem Durchmesser von bis zu 5 mm.



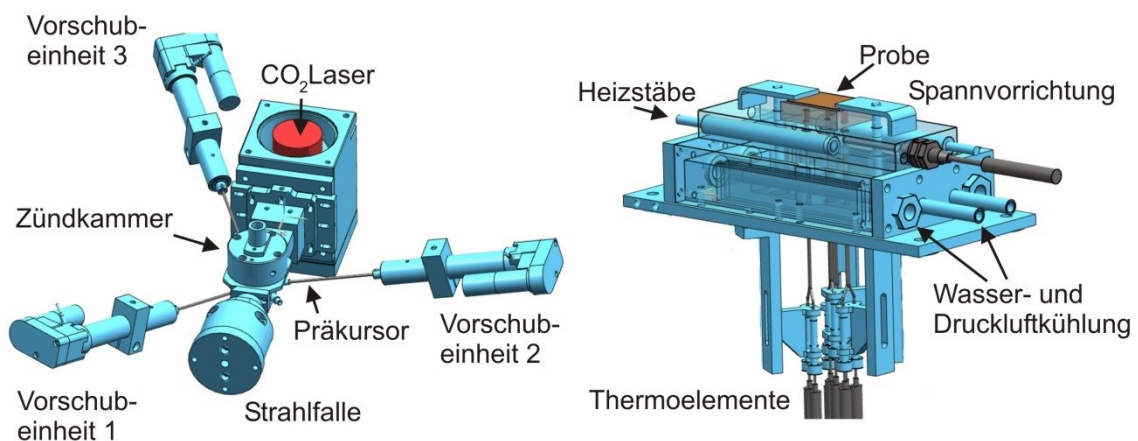
BIAS ID 142088

Bild 16: (A) Foto des Plasma-Jets oberhalb der gehaltenen Molybdänprobe und (B) ausschlaggebende Aspekte der entwickelten Gasdüse und Probenhalterung

Durch die Verdampfung (PVD) und Zerstäubung (Sputtern) der Präkursoren erfolgt eine Beimengung der im Präkursor enthaltenden Elemente. Die Ionisation, Anregung und Aufspaltung der Atome und Moleküle ist hierbei maßgeblich von der Wechselwirkung mit dem Plasma-Jet abhängig. Nach Durchlaufen der Plasmadüse tritt der Plasma-Jet aus der Zündkammer in die Atmosphäre heraus. Die in der Zündkammer

verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Alle Bestandteile der Zündkammer, welche eine kühlende oder tragende Funktion haben und im Kontakt mit dem Plasma-Jet sind, müssen Temperaturen von 290 K bis 770 K standhalten. Um gleichzeitig die Abfuhr der aufgenommenen Wärmeleistung ohne Oxidation oder Aufkohlung zu gewährleisten, erfolgt die Ausführung dieser Bauteile in Messing.

Ein wesentlicher Aspekt der CVD-Synthese ist eine stabile und homogene Oberflächentemperatur im Bereich von 1000 K bis 1400 K [Sch11]. Aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit und der im Vergleich zu Wc/Co und Si benötigten geringen Vorbehandlung wird Molybdän als Substrat verwendet. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Substrates (Molybdän mit  $139 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) macht jedoch eine Wärmedämmung unterhalb der Probe erforderlich. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von  $22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  wird dies mit einem  $30 \cdot 40 \cdot 9 \text{ mm}^3$  großen Abstandshalter aus TiAl6V4 erreicht. Die Überwachung und Steuerung der Temperatur wird bei Verwendung der thermischen Barriere durch zwei vorderseitig angebrachte Pyrometer und acht rückseitig angebrachte Thermoelemente des Typs K und Typs N vollzogen (siehe Bild 17 B).



BIAS ID 142087

Bild 17: (A) CAD-Modell eines der verwendeten Prozessköpfe mit der Möglichkeit des Einbringens von drei Präkursoren durch die Vorschubeinheiten und (B) die Temperaturüberwachung und Regelung der Substrattemperatur durch die Heiz- und Kühleinheit

Sechs Thermoelemente befinden sich innerhalb der Probenhalterung mit einem Abstand von 7,6 mm, 5,5 mm und 3,5 mm von der Probenunterseite. Zwei Thermoelemente sind an der Rückseite mittig der Probe angebracht. Um eine Oxidation der Thermoelemente zu verhindern, erfolgt eine Umspülung mit 8 slm Stickstoff während des Beschichtungsprozesses. Als Steuerungsgröße wird die Laserausgangsleistung an die unterhalb der Probe vorliegende gewünschte Temperaturverteilung angepasst.

Tabelle 1: In der Zündkammer verwendete Werkstoffe und ihre wichtigsten elektrischen und thermischen Eigenschaften

Material	Einsatzgebiet	Zusammensetzung Kurzzeichen	Wärmeleitfähigkeit $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Spez. Widerstand $[\Omega \text{mm}^2 \text{m}^{-1}]$
Titanlegierung	Thermischer Isolator	TiAl6V4	6,6	1,7
Kupfer	Kühlung und Reflexion von Gasdüse/Spiegel	CW004A	240 bis 380	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Aluminiumoxid	Isolationskeramik	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5 bis 39	$1 \cdot 10^{18}$
Polytetrafluorethylen	Stoßfester Isolator	$\text{C}_2\text{F}_4$	0,24	$1 \cdot 10^{16}$
Messing	Zündkammer	$\text{CuZn}_x$	120	$7 \cdot 10^{-2}$

#### 4.1.1 Laserleistung

Der Laserstrahl wird über mehrere Spiegel in die Zündkammer gelenkt, wodurch die Laserausgangsleistung  $P_{\text{LA}}$  nicht der in der Zündkammer vorliegenden Laserleistung entspricht. Da die Bestimmung der Laserleistung im Plasma jedoch nicht möglich ist und nur mit einer geringfügig geänderten Laserleistung zu rechnen ist, wird die Laserausgangsleistung überwiegend als Referenzwert verwendet.

#### 4.1.2 Gase

Die in dieser Arbeit verwendeten Gase sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Über die MKS-Gasflussregler erfolgt das Mischen und die Zugabe der Gase in die Zündkammer. Das größte Gasvolumen wird mit über 20 slm durch Argon ausgefüllt. Jedoch werden nur einem Anteil von 5 slm bis 15 slm Argon die Prozessgase Methan und Wasserstoff beigemengt. Da die Reinheit der Gase in allen Experimenten eingehalten wird, kann keine Aussage über den Einfluss der Reinheit auf den Prozess getroffen werden.

Für die Linienidentifikation im OES des Plasma-Jets werden dem Prozess die Gase Stickstoff, Helium und Kohlendioxid separat beigemengt. Die ermittelten Emissionsspektren dienen als Referenzen für die Analyse der Präkursoren im Plasma.

Tabelle 2: Im CVD und PVD-Prozess genutzte Gase und ihre vom Hersteller garantierte Reinheit

Gas	Einsatzgebiet	Summenformel	Reinheit [%]
Argon	Schutzgas	Ar	4.8   99,998
Methan	CVD Prozess	CH <sub>4</sub>	5.5   99,9995
Wasserstoff	CVD Prozess	H <sub>2</sub>	5.0   99,999
Stickstoff	OES-Referenz	N <sub>2</sub>	5.0   99,999
Helium	OES-Referenz	He	4.6   99,996
Kohlendioxid	OES-Referenz	CO <sub>2</sub>	4.5   99,995

#### 4.1.3 Werkstoffe für den Prozess

Die in dieser Arbeit verwendeten Feststoffe sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Auswahl der Präkursoren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Sui08], SiC, SiO<sub>2</sub> [Cui14], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [End96] und Ti [Fan99] erfolgte anhand des veröffentlichten Einsatzes als Zwischenschicht bei der Herstellung von CVD-Diamantbeschichtungen und dem Einsatz als Werkzeugbeschichtung [Bob08a].

Tabelle 3: Einsatzgebiet der verwendeten Werkstoffe in dem Plasma-Jet

Werkstoff	Einsatzgebiet	Zusammensetzung und Kurzzeichen	Reinheit [%] und Bestandteile	Hersteller Lieferant
Aluminium	Präkursor OES-Referenz	S AL 1450	Al 99,5 Ti 0,1	EWM Hightec Welding GmbH
Aluminiumoxid	Präkursor	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,7	CC ceramic components e. K.
Molybdän	Präkursor Substrat OES-Referenz Sonde	Mo	99,98   99,95	Goodfellow GmbH und SMT Sondermetalltechnik
Siliziumcarbid	Präkursor	SiC	k.A.	hightech ceram®
Siliziumnitrid	Präkursor	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , MgO, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hightech ceram®
Siliziumoxid	Präkursor Lichtleiter	SiO <sub>2</sub> EN09NB	≥ 99,95	GVB GmbH Solution in Glas
Titan	Präkursor OES-Referenz Sonde	Grad 1	99,53	HWN titan GmbH

Aufgrund der bekannten Eigenschaften bei der Synthese wird Molybdän als Probenmaterial genutzt. Basierend auf der hohen Temperaturbeständigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt außerdem der Einsatz von Molybdän als 3 mm dicker Kern der

Langmuir-Sonde. Die Anwendung von reinem Aluminium beschränkt sich auf die Nutzung als Referenz in der OES und als Zusatz für die Diamantbeschichtung.

## 4.2 Substratvorbehandlung für die Diamantsynthese

Als Probenmaterial für Untersuchungen zur Diamantsynthese kommen gewalzte 1 mm dicke Molybdänbleche zum Einsatz. Mit der Tafelschere MSB 100 der Firma Schechtl werden die Bleche auf Proben mit den Kantenlängen 25 mm · 35 mm zerschnitten, wobei die Walzrichtung quer zur 35 mm langen Seite der Probe ist. Anschließend werden beide Flächen mit 320 er Schleifpapier bei 120 U/min plan geschliffen. Die Reinigung und Bekeimung der Proben wird mit dem Ultraschallreinigungsgerät Sonorex super RK 102 H der Firma BANDELIN electronic GmbH & Co. KG bei einer Frequenz von 35 kHz und einer Leistung von 120 W durchgeführt. Der erste Reinigungsschritt erfolgt durch ein 3-minütiges Bad in Ethanol. Die Diamantbekeimung erfolgt durch ein 10-minütiges Bad in einer Dispersion aus 200 ml Isopropanol und 210 mg Diamantpulver. Das Diamantpulver der Firmen Microdiamant AG und L.M. Van Moppes & Sons SA hat hierbei mittlere Kristallgrößen von 0,05 µm bis 2,5 µm. Abschließend werden die Proben 1 Minute in einem Bad aus Isopropanol gereinigt.

## 4.3 Temperaturbestimmung

Für eine exakte Temperaturbestimmung mittels Pyrometer muss für das Ein-Kanal-Pyrometer (Bandpass, Ein-Farben) der Emissionskoeffizient bekannt sein und für das Zwei-Kanal-Pyrometer (Quotienten, Zwei-Farben) das Verhältnis der beiden in Verhältnis gesetzten Emissionslinien konstant bleiben. Durch Aufwachsen einer kohlenstoffbasierten Schicht auf ein metallisches Substrat verändern sich jedoch die Materialkonstanten entscheidend, sodass keine der beiden Voraussetzungen erfüllt ist. Der Einsatz von Pyrometern kann daher nur zu Beginn der Synthese am metallischen Substrat und nach Aufwachsen einer vollständigen Schicht an der Oberfläche mit bekannten Materialparametern abgeglichen werden.

Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur werden drei Pyrometer der Firma IMPAC eingesetzt. Pyrometer 1 ist das IMPAC-Pyrometer IGAR 12-LO, welches als Quotientenpyrometer mit den Wellenlängen 1,52 µm und 1,64 µm in einem Temperaturbereiche zwischen 300 °C und 2200 °C eine höchste Genauigkeit von 0,5 % des Messwertes erreicht. Pyrometer 2 ist das Bandstrahlungs-pyrometer IP 140, welches im Wellenlängenbereich von 2 µm bis 2,8 µm mit einer Genauigkeit von 0,3 % für die Temperaturen im Bereich von 200 °C bis 1300 °C verwendet werden kann. Pyrometer 3 ist das IGA 10, welches im Wellenlängenbereich von 1,45 µm bis 1,8 µm misst und in dem Temperaturbereich von 300 °C bis 1300 °C eine Genauigkeit von 0,1 % des Messwerts besitzt.



Die Messung des Bandpass-Pyrometers wird mit der Annahme eines Emissionskoeffizienten von 0,95 durchgeführt, was nah am idealen Schwarzkörperstrahler liegt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche einen geringeren Emissionskoeffizienten aufweist, wodurch die bestimmte Temperatur wie auch die Thermoelemente einer unteren Abschätzung entsprechen.

Die Anwendung von Thermoelementen an der Oberfläche kann nicht erfolgen, da chemische Reaktionen mit dem Plasma-Jet eine Zersetzung des Thermoelements hervorrufen und die geladenen Teilchen des Plasmas einen Stromfluss induzieren. Daher erfolgt die Bestimmung der Substrattemperatur immer durch die rückwertige Kontaktierung der Probe. Eine lineare Interpolation der Temperatur auf die Oberfläche ist durch den starken Gradienten des Temperaturfeldes an der Oberfläche nicht möglich. Die bestimmte Temperatur kann daher nur als untere Schranke der Oberflächentemperatur angesehen werden. Die Bestimmung der Temperatur im Prozesskopf, an der Probenrückseite und in der Heiz- und Kühleinheit erfolgt mit den Thermoelementen des Typs K und N, welche über das Chassis NiCDAQ-9174 der Firma National Instruments ausgelesen werden. In dem Temperaturbereich von 0 °C bis 1100 °C wird hierdurch mit einer minimalen Genauigkeit von 4 % alle 200 ms die Temperatur bestimmt.

#### **4.4 Positioniergenauigkeit**

Der Prozesskopf und die Heiz- und Kühleinheit werden mit 3 Servomotoren des Typs DBL3H00130-0R2-000-S40 der Firma Danaher Motion verfahren. Über die Getriebe des Typs PD065-fA0050-1AA0 wird mit einer Übersetzung von -50 über eine Referenzposition eine Positioniergenauigkeit von 0,1 mm mit der Ansteuerungseinheit SM300 der Firma SM motion control erreicht.

Der zum Zünden des Plasma-Jets eingebrachte Titandraht (DIN 3.7055) wird mit dem Schweißdrahtvorschub LCWF-4Ro-PP der Firma Binzel-Abicor mit einer Geschwindigkeit von 400 mm/min bis 500 mm/min innerhalb von 150 ms in den Laserfokus eingebracht. Nach Zünden des Plasma-Jets schmilzt der Draht bis zur Wand der Plasmadüse zurück, von wo er beim darauf folgenden Prozess zugeführt wird. Eine genaue Angabe der Positionierung des Zünddrahtes ist daher nicht möglich.

Die Präkursoren werden unter einem Winkel von 15° oder 45° in die Zündkammer zugeführt. Die Positionierung der Präkursoren erfolgt mit DC-Servomotoren der Firma Faulhaber mit der Typbezeichnung 2232S024BX4 CSD3830. Als Referenzposition wird die Stirnseite des Präkursors an die Außenwand der Plasmadüse gefahren. Die absolute Position kann hierdurch auf 0,1 mm genau bestimmt werden. Mit einer Getriebe-Übersetzung von -48 kann der Präkursor anschließend mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,03 mm/min bis 210 mm/min in den Plasma-Jet einge-

bracht werden. Um den Abstand  $v$  zwischen Präkursor Spitze und Laserfokus beim Vorschub um die Länge  $a$  zu berechnen, wird der Düsenradius  $R$  (7 mm), der Einstellwinkel  $\alpha$  ( $15^\circ$  oder  $45^\circ$ ), der Radius des Präkursors  $r_{Pr}$  (1,5 mm) und die Höhe  $H$  (3 mm) benötigt, wie es in Bild 18 dargestellt ist.

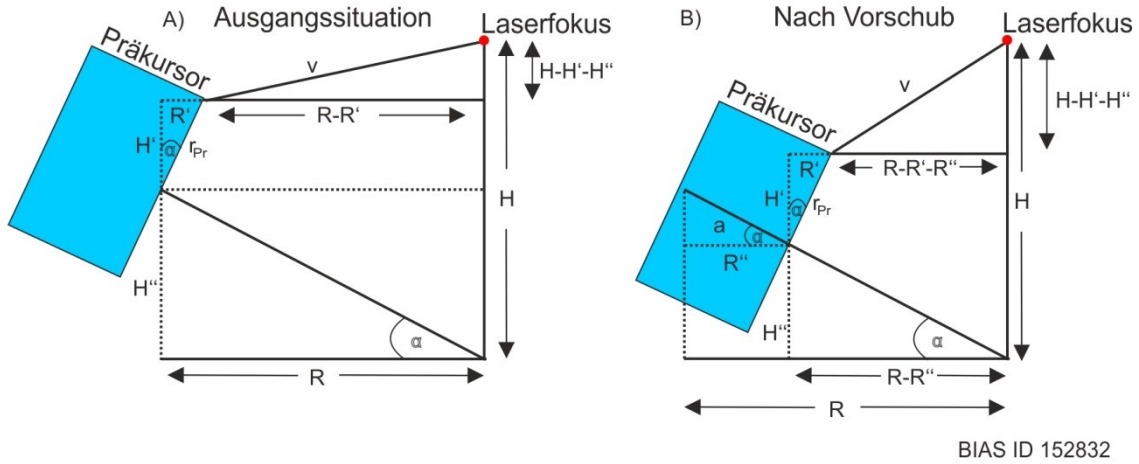


Bild 18: Bestimmung des minimalen Abstandes ( $v$ ) vom Laserfokus und eingebrachten Stab.

Durch Anwendung der Trigonometrie im rechtwinkligen Dreieck ergeben sich die Zwischengrößen.

$$R' = r_{Pr} \cdot \sin(\alpha) \quad (4.1)$$

$$H' = r_{Pr} \cdot \cos(\alpha) \quad (4.2)$$

$$R'' = a \cdot \cos(\alpha) \quad (4.3)$$

$$H'' = \tan(\alpha) \cdot (R - a \cdot \cos(\alpha)) \quad (4.4)$$

Durch Anwendung des Pythagoras folgt der Abstand  $v$  zwischen der Spitze des Präkursor und dem Laserfokus.

$$v^2 = (H - H' - H'')^2 + (R - R' - R'')^2 \quad (4.5)$$

$$v = \sqrt{(H - r_{Pr} \cdot \cos(\alpha) - \tan(\alpha) \cdot (R - a \cdot \cos(\alpha)))^2 + (R - r_{Pr} \cdot \sin(\alpha) - a \cdot \cos(\alpha))^2} \quad (4.6)$$

## 4.5 Laserabsorption des Plasmas

Die Leistungsaufnahme des Plasmas wird über die transmittierte Laserstrahlung bestimmt. Die Streuung und Reflektion an der Plasmaoberfläche wird hierbei vernachlässigt. Um die Verkapselung der Zündkammer zu gewährleisten, wird der Absorber im Strahlengang des Lasers durch ein ZnSe-Fenster ersetzt, dessen Absorption unterhalb von 0,20% liegt und daher vernachlässigt wird [Ple14]. Nach Durchlaufen des Plasma-Jets kann die transmittierte Laserstrahlung in der optischen Achse bestimmt werden. Die Untersuchung des Einflusses von Argon erfolgt durch Bestimmung der

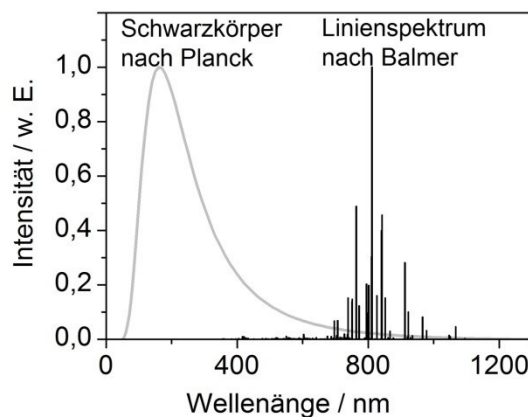
transmittierten Leistung bei Volumenströmen von 15 slm bis 45 slm und einer Laser-  
ausgangsleistung von 1,5 kW bis 5 kW.

Die absorbierte Laserleistung  $P_{Ab}$  wird an einem thermischen Absorber „High Power Thermal Sensors BD5000W-BB-50“ der Firma Ophir aufgenommen und an einen Kühlkreislauf abgegeben. Durch Bestimmung des Wärmeflusses im Kühlkreislauf mit einem „Laser Power Meter“ wird die transmittierte Laserstrahlung ermittelt, woraus sich die absorbierte Laserleistung  $P_{Ab}$  ergibt. Die Genauigkeit des Messsystem beträgt  $\pm 5 \%$  bei maximaler Leistung [Pro14].

## 4.6 Optische Emissionsspektroskopie

### 4.6.1 Aufbau und Messpunkte

Durch die Analyse des Emissionsspektrums können Aussagen über die Teilchenenergien und die elementare Zusammensetzung des Plasmas getroffen werden. Das Emissionsverhalten eines heißen ionisierten Gases kann in Abhängigkeit der Teilchendichte, Teilchenenergie und Energieverteilung als Schwarzkörper nach Planck, als ionisiertes Gas nach Balmer oder als Kombination beider auftreten, wie in Bild 19 dargestellt. Nach Identifikation des Emissionsverhaltens erfolgt die Berechnung der Temperatur durch die in Abschnitt 4.6.2 und 4.6.3 beschriebenen Vorgehensweisen.



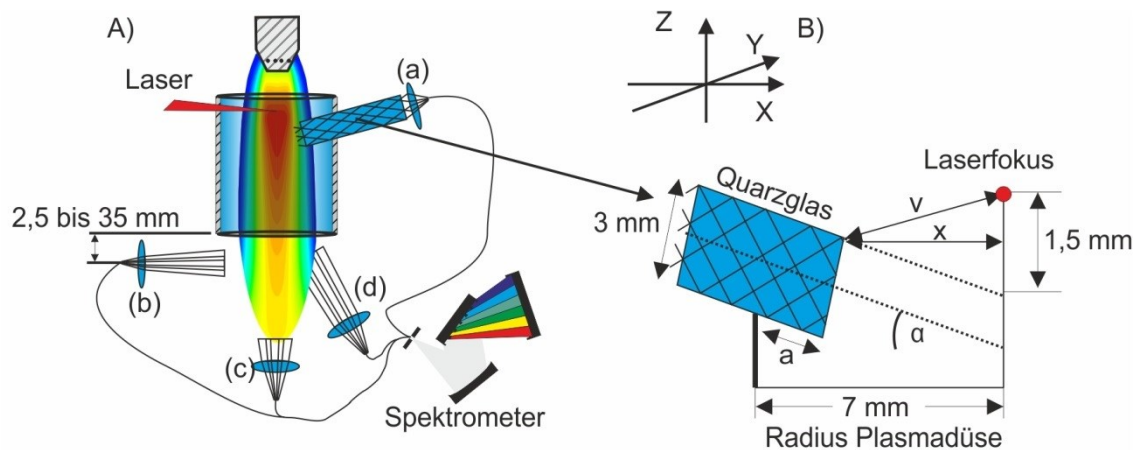
BIAS ID 142089

Bild 19: Unterschiedliche Emissionsverhalten eines Argon-Plasmas, die in Abhängigkeit der Teilchendichte und Energie nach Planck oder Balmer beschrieben werden können

Die integrale Bestimmung der Plasmatemperatur und die Zusammensetzung werden durch den Einsatz der optischen Emissionsspektroskopie (OES) ermöglicht. Zum Einsatz kommt ein fasergekoppeltes Gitterspektrometer mit der Modellbezeichnung STE-BC-220/1000 der Firma Laser 2000 GmbH. Durch eine Eingangsspaltbreite von 25  $\mu\text{m}$  und ein Gitter mit 600 Linien/mm ergibt sich eine Auflösung von 1,5 nm in dem spektralen Bereich von 220 nm bis 1100 nm. Die Fasereinkopplung erfolgt über einen

UV-Kollimator mit 5 mm Linsendurchmesser. Die Messungen werden mit Integrationszeiten von 1 ms bis 100 ms und einer Akkumulation von 1 bis 10 durchgeführt. Aufgrund der hohen Emission des Plasmas wird wahlweise zusätzlich ein Graufilter der Firma Schott mit einer Transmission von 0,01 % vor der Kollimationsoptik verwendet, wodurch die Hintergrundstrahlung unter die Empfindlichkeit des Spektrometers sinkt.

Der Einsatz der Kollimationsoptik kann an drei Messpunkten erfolgen, wie sie in Bild 20 dargestellt sind. Hierfür können unter einem Winkel zur Vertikalen von  $90^\circ$  (b),  $0^\circ$  (c) und  $32^\circ$  (d) Messungen mit einem Durchmesser von 5 mm durchgeführt werden. Um die Abkühlung des Plasma-Jets bei Austritt aus der Plasmadüse mit zunehmendem Abstand vom Laserfokus zu bestimmen, wird der Messpunkt b in Richtung der Z-Achse verschoben. Aufgrund des Integralen Messprinzips und des Durchmessers von 5 mm wird hierbei ein Mindestabstand von 2,5 mm zur Plasmadüse nicht unterschritten.



BIAS ID 142090

Bild 20: Messpunkte der OES unterhalb der Plasmadüse durch eine Kollimationsoptik und innerhalb durch Einbringen eines Quarzglasstabes (B) unter dem Winkel  $\alpha$  ( $15^\circ$  oder  $45^\circ$ ) mit einem Durchmesser von 3 mm

Die Messung innerhalb der Plasmadüse kann über einen der drei Zugänge für die Präkursoren in der Zündkammer erfolgen (B). Anstelle des Präkursors wird ein einzelner  $\text{SiO}_2$ -Stab mit einem Durchmesser von 3 mm eingebracht, an dessen Ende die Glasfaser des Spektrometers befestigt ist. Die übrigen zwei Zugänge der Plasmadüse werden luftdicht verschlossen. In Abhängigkeit der verwendeten Zündkammer erfolgt die Messung in einem Winkel  $\alpha$  von  $15^\circ$  oder  $45^\circ$ . Um ein Verdampfen des Quarzglasstabes zu verhindern, wird dieser maximal 3 mm in die Plasmadüse eingebracht. Da einerseits die optische Ebene des Quarzglasstabes 3 mm unterhalb des Laserfokus liegt und andererseits der Abstand zur Vertikalen (x) immer 4 mm übertrifft, erlaubt die Messung nur eine Aussage über Temperaturen in einem Abstand von mehr als 1,5 mm vom Laserfokus.

#### 4.6.2 Temperatur und Dichte durch Emissionslinien

Für eine Analyse der spektralen Linienverteilung des laserbasierten Plasma-Jets wird an den Messpunkten A, B und D (Bild 20) ein Spektrum aufgenommen. Die Temperaturbestimmung erfolgt aus dem Verhältnis der Emissionslinien eines angeregten Elements. Hierfür wird davon ausgegangen, dass die Anregungszustände und die Wechselwirkungen des angeregten Elements nicht durch chemische Reaktionen oder Wechselwirkungen anderer Moleküle oder Elemente gestört werden. Die Linienanalyse wird daher immer an einem reinen Argon-Plasma vorgenommen. Die veränderte Energiedichte durch das Einbringen der Prozessgase Methan und Wasserstoff wird aufgrund ihres geringen Anteils vernachlässigt.

Die Identifikation der Emissionslinien erfolgt durch den Abgleich der gemessenen Wellenlängen mit den aus der „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) Datenbank [Tea13] entnommenen Übergängen von Argon, wie sie in Tabelle 4 dargestellt sind.

Tabelle 4: Auszug der NIST-Datenbank [Tea13] für den Übergang von  $E_i$  nach  $E_j$  mit der Wellenlänge ( $\lambda_{ij}$ ), der Übergangswahrscheinlichkeit ( $K_{ij}$ ) und der statistischen Gewichtung ( $g_j$ )

$\lambda_{ij}$ (nm)	$K_{ij}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_j$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_j$ (eV)	$g_j$
738,39	8,47E+06	93750	107289	13,30	5
750,38	4,45E+07	95399	108722	13,47	1
794,81	1,86E+07	94553	107131	13,28	3
852,14	1,39E+07	95399	107131	13,28	3
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Unter Annahme eines lokalen Gleichgewichts, wie es in verschiedenen Quellen zur Untersuchung von laserbasierten Plasmen bei Atmosphärendruck geschieht, kann die Intensitätsverteilung der angeregten Zustände durch die Boltzmann-Funktion (4.7) beschrieben werden, welche aus der Saha-Gleichung hergeleitet wird [Agu99].

$$I_{ij} \propto g_j K_{ij} e^{\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right)} \quad (4.7)$$

Hierbei entspricht  $I_{ij}$  der Intensität des Übergangs vom Energieniveau  $E_i$  auf  $E_j$ , mit der statistischen Gewichtung  $g_j$  und der Übergangswahrscheinlichkeit  $K_{ij}$ . Durch Dividieren der Intensität durch  $g_j$  und  $K_{ij}$  und Bildung des natürlichen Logarithmus kann die Intensität in Abhängigkeit des angeregten Energieniveaus dargestellt werden. Die Messpunkte liegen hierdurch auf einer Geraden, deren Steigung reziprok zur Temperatur der Teilchen ist. Die Genauigkeit dieser Messmethode wird von Aguilera und Aragón bei einer Auflösung von 0,01 nm, einem Messbereich von 537 nm bis 545 nm

und einer Belichtungszeit von 3  $\mu\text{s}$  auf 0,6 % bis 3 % angegeben [Agu99]. Durch die geringere Auflösung des verwendeten Spektrometers von 0,5 nm und die erhöhte Belichtungszeit von 1 ms bis 100 ms kann die systematische Abweichung der hier ermittelten Temperaturwerte auf 30 % bis 150 % abgeschätzt werden.

Durch die Annahme eines thermischen Gleichgewichts wird in einigen Veröffentlichungen die minimale Elektronendichte über die Teilchentemperatur und die Energiedifferenz abgeschätzt [Agu99]. Die Elektronendichte  $N_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) (4.8) berechnet sich dann durch die Multiplikation der Temperatur  $T$  (K) mit einem konstanten Faktor und mit der größten auftretenden Energiedifferenz  $\Delta E$  (eV). Diese Elektronendichte kann jedoch nur als grobe Abschätzung angesehen werden.

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{18} \cdot T^{1/2} \cdot (\Delta E)^3 \quad (4.8)$$

Durch die Gleichung (4.9) [Ger03] lässt sich hierbei die mittlere thermische Energie eines freien Teilchens aus der Temperatur abschätzen.

$$E_{\text{th}} = k_B \cdot T \quad (4.9)$$

#### 4.6.3 Temperatur und Dichte durch den Planckschen Strahler

Jeder Werkstoff gibt in Abhängigkeit seiner Dichte und Temperatur als thermische Strahlungsquelle eine charakteristische elektromagnetische Strahlung ab. Für einen perfekten Schwarzkörper wurde die Intensitätsverteilung (4.10) in Abhängigkeit der Wellenlänge für unterschiedliche Temperaturen im Jahr 1900 von Max Planck hergeleitet [Ger03].

$$I(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} \quad (4.10)$$

Im Bereich der Pyrometrie wird (4.10) genutzt, um mittels der absolut abgegebenen Leistung die Temperatur einer Oberfläche zu bestimmen. Hierfür wird meist in einem spektralen Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  die Leistungsabgabe bestimmt und durch Multiplikation mit dem Emissionskoeffizienten  $\epsilon$ , welcher materialspezifisch ist, auf die Temperatur zurück geschlossen.

Für Plasmen mit geringer Dichte, wie es beim Atmosphärendruck der Fall ist, erfolgt die Abgabe elektromagnetischer Strahlung über die Linienemission. Diese kann nicht mit dem Planckschen Strahlungsgesetz beschrieben werden. Statt des Emissionskoeffizienten wird der „Effective emission coefficient“ verwendet, welcher die gesamte Leistungsabgabe des Plasmas über Linienemission in Abhängigkeit der Temperatur angibt.

Finkelnburg und Peters berechneten jedoch, dass mit steigender Dichte die Emission von einem Linienspektrum in einen kontinuierlichen Planckschen-Strahler übergehen kann. Ab einem Druck von 20 MPa und einer Temperatur von 20000 K berechneten sie, dass sich für Argon ein Emissionskoeffizient von 0,9 einstellt, wodurch das Plasma als Planckscher Strahler auftritt. Laut Finkelnburg und Peters ist mit steigender Temperatur eine höhere Dichte nötig, um einen Schwarzen Strahler zu erzeugen [Fin57]. Durch den Umkehrschluss kann gefolgert werden, dass in einem Plasma, welches das Emissionsverhalten eines Schwarzen Strahlers aufweist, ein Druck von über 20 MPa vorherrschen muss.

Wird im aufgenommenen Spektrum ein Planckscher-Strahler identifiziert, erfolgt eine Berechnung der Temperatur durch Angleichen der Funktion (4.10), welche um einen Emissionskoeffizienten erweitert ist. Als Fit-Parameter werden der Emissionskoeffizient und die Temperatur variiert, bis eine höchst mögliche Übereinstimmung von Funktion und gemessenem Spektrum erreicht ist. Eine Überprüfung der berechneten Plasma-Temperatur erfolgt durch Anwendung des Wienschen-Verschiebungsgesetzes (4.11) [Ger03].

$$\lambda_{max} = \frac{2897,8 \text{ K} \cdot \mu\text{m}}{T} \quad (4.11)$$

Hierbei ergibt sich die Temperatur als Umkehrfunktion von Gleichung (4.11). Durch die maximale Auflösung des Spektrometers von 1,5 nm ergibt sich im erwarteten Temperaturbereich von 10000 K bis 20000 K eine Abweichung von  $\pm 100 \text{ K}$  bis  $\pm 400 \text{ K}$ .

#### 4.6.4 Elementanalyse durch Emissionslinien

Die Elementanalyse durch optische Emissionsspektroskopie wird häufig zur Bestimmung der Zusammensetzung von Feststoffen genutzt. Hierfür werden die Proben meist lokal verdampft, ionisiert und die Zusammensetzung über die Intensitätsverteilung der Emissionslinien bestimmt. Bekannteste Anwendungsverfahren sind die „laser-induced breakdown spectroscopy“ (LIBS) und „Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy“ GDOS [Zha14]. Die Analyseverfahren, welche eine definierte Energiemenge einbringen, setzen voraus, dass die Energiedichte und die Plasma-Temperatur bekannt sind und nutzen standardisierte Proben, um aus der Intensitätsverteilung die Zusammensetzung bestimmen zu können.

In Anlehnung an diese Verfahren erfolgt die Identifikation der Verdampfung der Präkursoren in dem laserbasierten Plasma-Jet. Ausgehend von der in reinem Argon bestimmten Plasma-Temperatur werden die Emissionslinien der einzelnen Elemente der Präkursoren berechnet. Dieses erfolgt mit der Datenbank und dem Algorithmus, welcher von der „NIST Atomic Spectra Database“ zur Verfügung gestellt wird [Tea13].

Durch Abgleich der berechneten und gemessenen Spektren können die Emissionslinien den angeregten Elementen zugewiesen werden. Die Berechnung der Emissionslinien der gesondert betrachteten Elemente erfolgt durch die Verwendung der in Abschnitt 5.1.3 ermittelten Teilchentemperatur von 1,9 eV und Teilchendichte von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Aufgrund der Wechselwirkung verschiedener Elemente und der Anregung von Molekülen, welche durch die verwendete Methode nicht berücksichtigt werden, entspricht das Spektrum nicht einer kumulativen Zusammensetzung der berechneten Emissionslinien der einzelnen Elemente. Jedoch kann in den meisten Fällen hierdurch bereits eine Identifikation der Bestandteile erfolgen.

Die Identifikation der Emissionslinien von Molekülen und ihrer Bestandteile kann durch den Vergleich mit veröffentlichten Spektren geschehen. Um fehlerhafte Auslegungen zu vermeiden, entsprechen die Bestandteile und Energiedichten den im Versuch verwendeten Größen.

Entsprechend der Bestimmung der Emissionslinien durch Standards, wie es in den Verfahren LIBS und GDOS erfolgt, wird durch die Vergleiche der Emissionslinien mit dem Spektrum bekannter Plasma-Zusammensetzungen eine Zuweisung der Linien durchgeführt. Als Vergleichsspektren werden die Gase  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He und  $\text{CO}_2$ , sowie die Feststoffe Al, Mo und Ti dem Plasma zugeführt und das Emissionsspektrum aufgezeichnet. Eine Wechselwirkung mit der Atmosphäre wird verhindert, indem die Versuche in einer Argon gefluteten Prozesskammer durchgeführt werden.

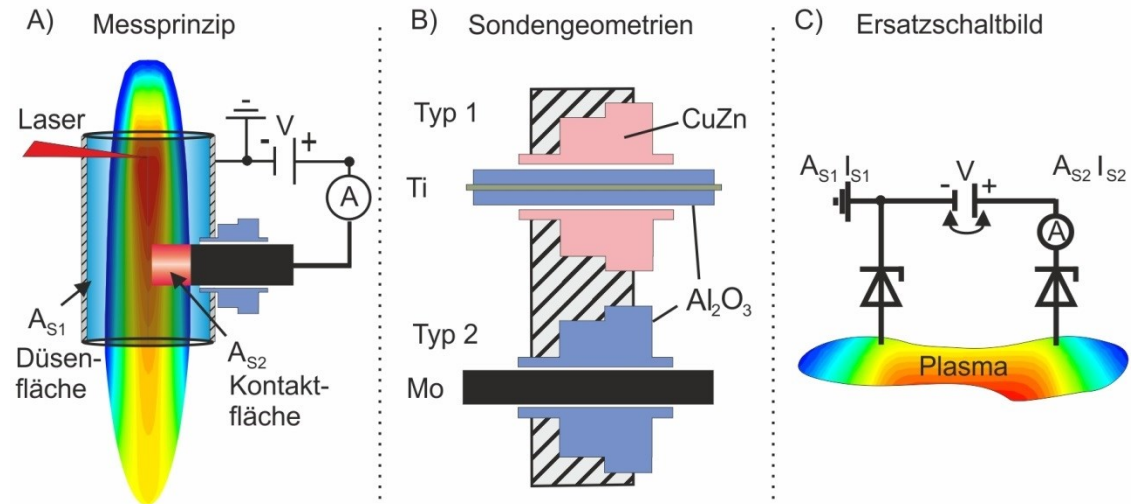
## 4.7 Sondenmessung

Die Energie und Dichte der positiv und negativ geladenen Teilchen eines Plasmas kann mittels Langmuir-Sonden bestimmt werden. Hierfür wird eine metallische Sonde in das Plasma eingebracht und die Strom-Spannungskennlinie bestimmt. Kommerzielle Sonden haben meist eine konisch zulaufende Messspitze, welche in das Plasma eingeführt wird. Aufgrund der hohen Energiedichte und des geringen Wärmetransportes der Sonden ist eine Zerstörung der Sonde nahe des Laserfokus im verwendeten laserbasierten Plasmas nicht zu verhindern. Anstelle eines kommerziellen Systems wurde daher eine Methode konzipiert, in welchem die Zerstörung kostengünstiger Sonden eingeplant wurde.

Der Messaufbau ist in Bild 21 A schematisch dargestellt. Wie auch bei der OES können die drei Zugänge der Präkursoren genutzt werden, um die Sonden in das Plasma einzubringen. Zum Einsatz kommen zwei Sondengeometrien, wie sie in Bild 21 B skizziert sind. Sonde 1 entspricht hierbei der klassischen Langmuir-Sonde, in welcher nur eine Kontaktfläche von  $3,0 \text{ mm}^2$  zum Plasma besteht. Die Sonde besteht aus einem 0,8 mm dicken Titandraht, welcher 1 mm aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ummantelung herausragt. Aufgrund



der elektrischen Isolation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr kann die Drahtdüse, in welcher die Sonde gefasst wird, aus Messing gefertigt werden.



BIAS ID 142091

Bild 21: (A) Messprinzip der Langmuir-Sonde, (B) Aufbau der Sondengeometrien 1 und 2 und (C) Ersatzschaltbild zur Veranschaulichung der Elektronen und Ionenströme

Sonde 2 besteht aus einem 3 mm dicken Molybdänstab, welcher keinerlei Isolierung gegenüber dem Plasma besitzt. Aufgrund des großen Durchmessers, der hohen Wärmeleitfähigkeit und dem hohen Schmelzpunkt von Molybdän ist diese Geometrie besonders geeignet, um hohen Energiedichten widerstehen zu können.

Die Positionierung der Sonden im Plasma erfolgt durch die Vorschubeinheiten (siehe Bild 17), welche zum Einbringen der Präkursoren entwickelt wurden. Die elektrische Isolation entsteht durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohre und eine Halterung aus Polytetrafluorethylen am Ende der Sonde. Als Spannungsquelle wird im Bereich von 0 V bis 32 V ein Netzgerät der Firma Elektro-Automatik genutzt, um in 0,5 V-Schritten die Spannung zu erhöhen. Bei Stromflüssen über 10 A kommt eine Spannungsquelle der Firma Einhell zum Einsatz, welche eine Leistung von bis zu 160 W zur Verfügung stellt. Die Bestimmung der Strom-Spannungskennlinie erfolgt durch das Oszilloskop MS-1280 der Firma Metex und ein digitales Multimeter der Firma Tenma mit einer Auflösung von 0,1 mA und 0,1 mV.

In dem auf Bild 21 A dargestellten Messprinzip wird eine elektrische Spannung zwischen der Plasmadüse und der Sonde angelegt. Die Kontaktfläche der Sonde mit dem umströmenden Plasma wird als  $A_{S2}$  bezeichnet. Die Plasmadüse kann ebenfalls als Sonde betrachtet werden, welche durch die Kontaktfläche  $A_{S1}$  mit dem Plasma wechselwirken kann.

Es wird angenommen, dass die Strom-Spannungskennlinie durch Gleichung (4.12) beschrieben werden kann. (Herleitung siehe Anhang A)

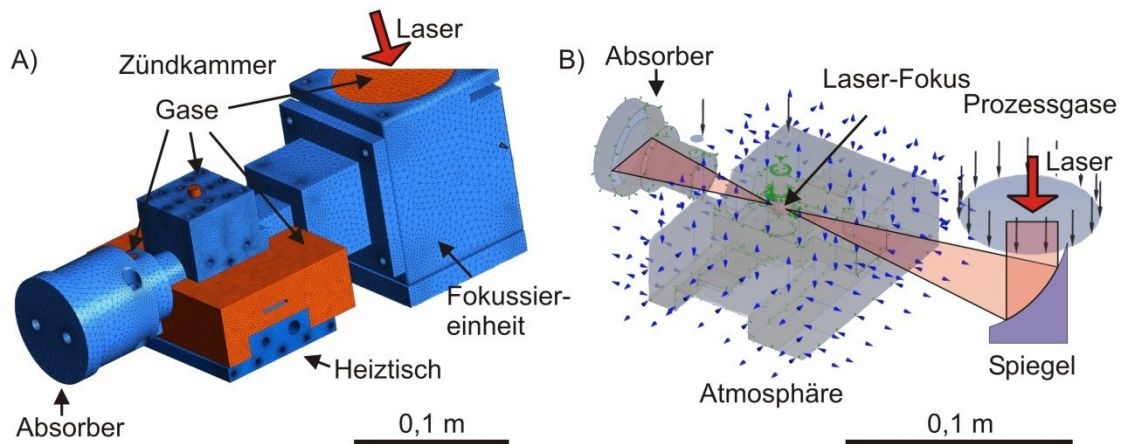
$$I = \frac{I_{2i} A_{12} e^{\frac{U}{T_e}} - (I_{1i} + I_{R_e})}{1 + A_{12} e^{\frac{U}{T_e}}} \quad (4.12)$$

Die Positionierung der Sonden kann auf  $\pm 0,05$  mm genau erfolgen. Die Messungen werden in den Abständen von 6,6 mm, 3,7 mm, 2,4 mm, 1,5 mm und 1,4 mm vom Laserfokus durchgeführt. Da keine vergleichbaren Untersuchungen mit Langmuir-Sonden bei Atmosphärendruck existieren, kann keine Aussage über die Genauigkeit des Messverfahrens getroffen werden.

## 4.8 CFD-Simulation

Um die Verteilung und den möglichen Einfluss der Gase in dem Plasma-Jet zu bestimmen, werden „computational fluid dynamics“ (CFD) Simulationen durchgeführt. Zur Anwendung kommt das Programm CFX der Firma Ansys. Das verwendete 3D-Modell der Zündkammer ist in Bild 22 A dargestellt. Die festen Bestandteile der Zündkammer und des Heiztisches, welche sich aus 2411443 Elementen zusammensetzen, wurden blau eingefärbt. Alle vom Gas durchströmten Bereiche werden mit 424749 orange gezeichneten Elementen simuliert. Der Laser tritt durch ein ZnSe-Fenster in den Prozesskopf ein und wird durch einen Kupferspiegel (Fokussiereinheit) fokussiert. Die nicht von dem Plasma aufgenommene Strahlung wird anschließend im Absorber aufgefangen. Die Berechnungen innerhalb des Festkörpers beschränken sich auf den Wärmetransport, die thermische Wechselwirkung mit dem Gas und die Aufnahme der Laserstrahlung im Absorber. Die im Absorber aufgenommene Leistung entspricht der transmittierten Laserstrahlung, welche experimentell ermittelt wurde.

Da kein analytisches Modell des Absorptionsverhaltens der Laserstrahlung im Plasma zur Verfügung steht und der Ionisationsgrad sowie dessen Verteilung in der Nähe des Laserfokus nicht bestimmt ist, wird bei der CFD-Simulation keine Ionisation des Gases berücksichtigt. Durch die durchschnittlichen Temperaturen von über 9000 K stehen außerdem keine Messdaten zu chemischen Reaktionen in den Datenbanken zur Verfügung, weshalb der Zerfall der Moleküle im Modell nicht durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann. Aufgrund der fehlenden Ionisation und der Zersetzung der Moleküle entspricht das Modell daher einem heißen Gas mit einer maximalen Abschätzung der kinetischen Energien. Der Einfluss der Atmosphäre und die Durchmischung der Gase entsprechen hierbei einer Maximum-Abschätzung.



BIAS ID 142093

Bild 22: (A) Computergrafik der Zündkammer und des Heiztisches (blau) sowie der durchströmenden Gase (orange) (B) Darstellung wechselwirkender Oberflächen (grau), Eintritt der Prozessgase (schwarze Pfeile), Wärmetransport an den Oberflächen (grüne Pfeile) und Austausch mit der Atmosphäre (blaue Pfeile)

Die Eintritts- und Austrittsflächen der Gase sowie die Flächen, über welchen der Wärmeaustausch stattfindet, sind im Teil (B) von Bild 22 skizziert. Für die Flächen der einströmenden Prozessgase Argon, Methan und Wasserstoff, welche mit schwarzen Pfeilen markiert sind, wird keine Rückströmung zugelassen. Dem gegenüber ist die Strömungsrichtung beim Austausch der Gase mit der Atmosphäre, welche durch blaue Pfeile sichtbar gemacht wurden, beidseitig zulässig. Die Zusammensetzung der Atmosphäre wird mit 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff simuliert. Die Simulation der absorbierten Laserstrahlung erfolgt durch eine homogene kugelförmige Aufnahme der Leistung innerhalb eines Durchmessers von 7 mm. Bei der experimentellen Durchführung des CVD-Prozesses kann der Abstand von Probenoberfläche zur Zündkammer beliebig gewählt werden. Dies wird berücksichtigt, indem die Simulation der Gasverteilung bei Abständen von Zündkammer zu Probenoberfläche mit 40 mm, 20 mm, 10 mm und 5 mm durchgeführt werden.

## 4.9 Element- und Strukturanalyse

### 4.9.1 Elementanalyse von Diamantschichten

Die Analyse der elementaren Zusammensetzung der aufgewachsenen und abgeschiedenen Schichten wird mit den Verfahren EDX, WDX (wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie), SIMS, GDOS und XPS durchgeführt.

Bis auf die EDX-Analysen erfolgten sämtliche Untersuchungen in Unterauftrag an den Forschungseinrichtungen Fraunhofer-IFAM (Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung), IWT Bremen (Stiftung Institut für Werkstofftechnik), LFM-Bremen (Labor für Mikrozerspanung), IFP-Bremen (Institut of Solide State

Physics) und dem Fraunhofer-IST (Institut für Schicht- und Oberflächentechnik). Bei den Verfahren SIMS und GDOS erfolgt eine Zerstörung der Oberfläche während der Analyse. Für die Anwendung der SIMS muss die Probe auf eine maximale Fläche von  $5 \cdot 5 \text{ mm}^2$  verkleinert werden. Bei der GDOS erfolgt das Abtragen eines kreisförmigen Bereiches mit einem Durchmesser von 5 mm.

Beide Analysemethoden liefern eine integrale Auswertung der Schicht, weshalb keine lokale Aussage über die Verteilung der Elementkonzentration getroffen werden kann. Die zerstörende Wirkung verhindert außerdem das Nachschalten weiterer Messverfahren, durch welche dieses ermöglicht wäre. Trotz der hohen Sensitivität und Auflösung von bis zu 0,01 Atom % werden diese Verfahren daher nur zur Analyse von Diamantschichten eingesetzt, welche eine  $1 \text{ cm}^2$  große homogene Verteilung aufweisen.

Die Elementanalysen von Diamantschichten, denen Fremdstoffe beigemischt sind und Werkstoffen, die nicht auf Kohlenstoff basieren, werden mittels EDX und WDX durchgeführt. Bei Beschleunigungsspannungen von 10 keV bis 20 keV erfolgt zunächst eine grobe Identifikation der Verteilung der vorliegenden Elemente mit Hilfe der EDX-Analyse. Aufgrund der geringen maximalen Sensitivität von unter 0,1 Atom % wird dieses Verfahren nur bis zum einstelligen Prozentbereich als aussagekräftig herangezogen.

Bei Unterschreiten von 1,0 Atom % eines der Bestandteile kommt die WDX-Analyse zur Bestimmung des Massenanteils der Elemente zum Einsatz. An der verwendeten WDX-Anlage kann das Verhältnis von 4 unterschiedlichen Elementen in einer Messung bestimmt werden. Der Massenanteil von 100 % wird durch Summieren der vier Bestandteile ermittelt. Weitere Elemente werden bei der Messung nicht berücksichtigt, weshalb die WDX-Analyse nur nach einer erfolgreichen EDX-Analyse durchgeführt wird. Die maximale Empfindlichkeit liegt mit 0,01 Atom % um eine Größenordnung über der EDX-Analyse. Aufgrund der unterschiedlichen Anordnung der Detektoren in der Anlage wird eine ebene Messfläche für eine exakte Bestimmung des Massenverhältnisses benötigt. Dieses kann durch das epitaktische Wachstum der Kristalle, der Richtungsabhängigkeit des PVD-Prozesses und des nötigen Verzichts auf eine Nachbehandlung der Proben, nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund wird die WDX-Analyse nur für Konzentrationen von über 0,1 Atom % genutzt, um sinnvolle Schlussfolgerungen ziehen zu können.

#### 4.9.2 Strukturanalyse

Die Erfassung der Oberflächentopografie erfolgt mittels Elektronenmikroskop, Lichtmikroskop und Lasermikroskop. Die optische Darstellung der Ergebnisse wird zur Einteilung der Kristallstruktur genutzt. Weicht die Kristallstruktur von der in 2.3.2

erläuterten Topographie ab, kann ohne Anwendung der Elementanalyse bereits geschlossen werden, dass keine Diamantschicht aufgewachsen ist.

Mit Kenntnis der Oberfläche und der elementaren Zusammensetzung kann die Raman-Spektroskopie an der Schicht durchgeführt werden. Zur Anwendung kommt das Raman-Spektrometer „RM1000 Raman Spectroscopy“ der Firma Renishaw®. Ein Argon-Ionenlaser (514,5 nm) wird mit einer Leistung von 15 mW auf die Probe fokussiert und die angeregte Emission mit einer Auflösung von  $1,6 \text{ cm}^{-1}$  in dem Spektrometer detektiert. Die Emission der Probe ist hierbei charakteristisch für die chemischen Bindungen und das Kristallgitter der Elemente. Die Identifikation der Zusammensetzung des Werkstoffes erfolgt durch Abgleich des ermittelten Spektrums mit der charakteristischen Emission, welche aus den Datenbanken RRUFF<sup>TM</sup> oder „International Mineralogical Association“ (IMA) entnommen wird.

Die Bestimmung der Schichtdicke kann entweder durch Einbringen eines Schnittes von der Oberfläche bis zur Probe oder durch Anfertigen eines Querschliffes durchgeführt werden. Um einen Querschliff anzufertigen, wird die Probe in eine Einbettmasse eingelegt, mit einer Diamantschneide in der Mitte zerteilt, die Schnittkante poliert und der Schnitt unter einem Lichtmikroskop untersucht. Beim Zerschneiden und Polieren der Diamantbeschichtung werden einzelne Diamantkristalle herausgerissen, wodurch eine hohe Oberflächenrauheit erzeugt wird. Durch die geringe Tiefenschärfe der optischen Analyse weisen die Messwerte der Schichtdicken hierdurch einen hohen systematischen Fehler auf.

Untersuchungen der Schichtdicke wurden in dieser Arbeit daher maßgeblich durch Einbringen eines Grabens mittels FIB und der anschließenden Schichtdickenmessung durch ein REM durchgeführt. Der Schnitt in der Oberfläche wird durch den Beschuss von Gallium-Ionen hervorgerufen, welche mit einigen keV beschleunigt werden. Die Gallium-Ionen schlagen Atome an der auftreffenden Position heraus und dringen gleichzeitig in das Werkstück ein. Eine Verunreinigung der Probe durch Gallium kann daher nicht verhindert werden. Da Gallium nur beim Zerschneiden in die Proben gelangen kann und nicht Teil des zu untersuchenden Prozesses ist, wird bei den in dieser Arbeit aufgezeigten Elementanalysen der Anteil an Gallium in den Konzentrationen herausgerechnet. Die Messgenauigkeit dieses Systems liegt unterhalb weniger Nanometer, wodurch die Oberflächenrauheit (wenige  $\mu\text{m}$ ) den begrenzenden Faktor der Schichtdickenanalyse darstellt.

Die Größe der Kristalle wird über das Kreisschnittverfahren nach Norm EN ISO 643 [ISO09] durch drei konzentrische Kreise mit den Radien  $50 \mu\text{m}$ ,  $75 \mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$

bestimmt. Händisch wird dann die Anzahl der Kristalle bestimmt, welche die Kreisschnitte schneiden. Hierdurch kann eine mittlere Kristallgröße ermittelt werden.

#### 4.10 Tribologische Untersuchungen

Um die Verwendung als abschließende Schutzschicht gegen mechanischen Verschleiß bestätigen zu können, wird ein Verschleißversuch an den Diamantschichten durchgeführt und mit anderen Werkstoffen verglichen. Da derzeit keine Norm zum Bestimmen des Verschleißverhaltens von Diamantschichten existiert, ist das verwendete Prüfverfahren der DIN-Norm für keramische Schichten nachempfunden [Din10]. Aufgrund der begrenzten lokalen Beschichtung wird jedoch abweichend von der Norm kein kreisrunder verlaufender Ball-on-Disk-Test verwendet, sondern stattdessen einer oszillierender Ball-on-Plate-Test [Suz03] eingesetzt. Das verwendete Setup sowie die relevanten Prüfparameter sind in Bild 23 zusammengefasst. Das in einer Klimakammer verwendete Tribometer (UMT-3) wird mit dem Messkopf DFM-2-0984 verwendet, wodurch die Anpresskraft zwischen 0,2 N und 20 N geregelt werden kann. Durch die Verwendung des rotierenden Antriebssystems R35HW wird das unstetige Verhalten an den Umkehrpunkten durch ein sinusförmiges Geschwindigkeitsprofil vermieden. Um in dem Bereich der Gleitreibung zu bleiben, wird bei einem Verfahrensweg von 10 mm [Som10] die Verschleißuntersuchungen bei einer relativen Luftfeuchte von  $40\% \pm 1\%$  und einer Umgebungstemperatur von  $24\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  durchgeführt. Als Gegenkörper wird die in der DIN-Norm [Din10] und Ö-Norm [ÖNR94] vorgeschlagene Kugel aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2289 HV 0,01) mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Aufgrund einer vereinfachten Herstellung kommen außerdem Stifte zum Einsatz, deren Kontaktflächen einer entsprechenden Kugelkalotte nachempfunden sind (siehe Bild 23).

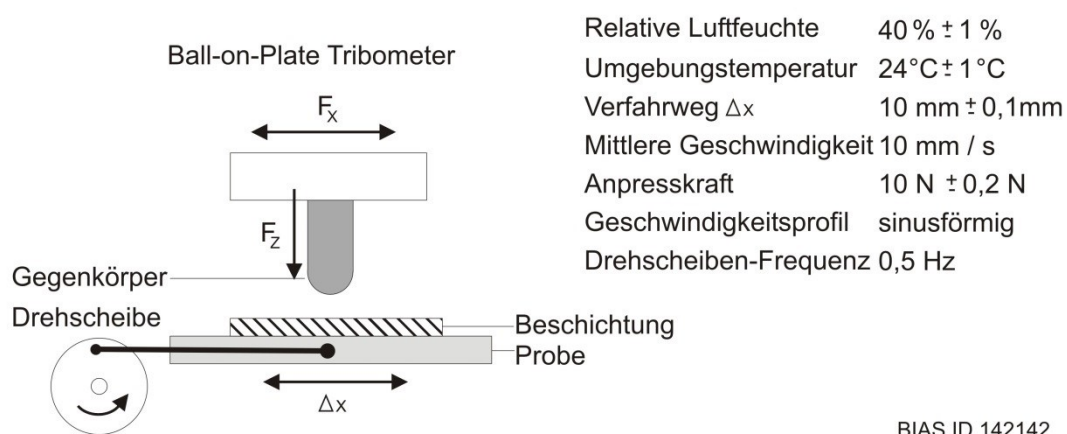


Bild 23: Aufbau, Funktionsweise des Tribometers mit den relevanten Prüfbedingungen

Die Analyse der Werkstoffpaarungen erfolgt anhand des Reibverhaltens (Reibungskoeffizient) und Verschleiß der Probe und des Gegenkörpers. Zum Bestimmen des Reibverhaltens werden in-situ die Kräfte entlang der z- und x-Achse aufgenommen. Der

Reibungskoeffizient errechnet sich hierbei durch das Verhältnis der Kräfte in einem kurzen Zeitintervall.

Der Verschleiß der Reibpartner wird durch zwei unterschiedliche Analyseverfahren bestimmt. In einer ersten Messreihe wird die von den Normen vorgeschlagene Gewichtsänderung bestimmt. Hierfür werden die Probe und der Gegenkörper vor und nach dem Verschleißversuch gewogen und die Differenz ermittelt. Zusätzlich zu der Gewichtsänderung wird eine topographische Erfassung der Oberfläche durch ein Laser-Mikroskop durchgeführt. Die Bestimmung des Verschleißvolumens des Gegenkörpers und der Probe ist in Bild 24 zusammengefasst. Das Verschleißvolumen der Kugel (blau) wird durch die Messung der zurückbleibenden Kreisscheibe (rot) über den Radius der Kugel (5 mm) berechnet [Sch14a].

Anstelle einer vollständigen Erfassung der Verschleißspur der Probe werden drei Linienscans (rote Linien) mit einer Breite von 212  $\mu\text{m}$  quer zur Bewegungsrichtung des Ball-on-Plate-Tests durchgeführt. Durch Interpolieren des gemessenen Verschleißvolumens (blau) auf die Länge der Verschleißspur ergibt sich der Gesamtverschleiß der Probe. Die Umkehrpunkte am Ende der Verschleißspur werden hierbei nicht berücksichtigt.

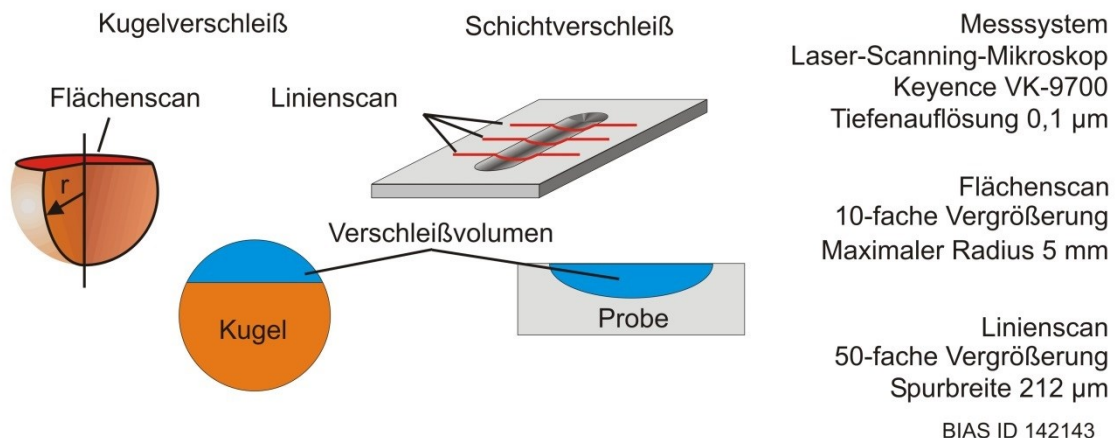


Bild 24: Ermittlung des Verschleißes des Gegenkörpers und der Probe durch Oberflächentopografie



## 5 Experimentelle Ergebnisse

### 5.1 Laser-Plasma-Analyse

#### 5.1.1 Vergleich Arc-Jet und Laser-Jet

Die aus der Literatur bekannten Annahmen der Energieverteilung bei Atmosphärendruck in Abschnitt 2.5.1 basieren auf dem Arc-Jet-Plasma. Um aufzuzeigen, dass diese Annahmen auf das verwendete Laser-Plasma unterhalb der Zündkammer übertragen werden können, erfolgt der Vergleich der optischen Emission eines Arc-Jet-Plasmas und des Laser-Plasmas.

Bei einem Argon-Strom von bis zu 25 slm wird jeweils mit einer Laserausgangsleistung von 4,8 kW und einer elektrischen Leistung von bis zu 2,5 kW ein Plasma erzeugt. Das Emissionsspektrum wird beim Laser-Plasma unterhalb der Zündkammer und beim Arc-Jet direkt am Lichtbogen aufgenommen. Beim Gegenüberstellen der Spektren auf Bild 25 muss daher berücksichtigt werden, dass der Laserfokus 14 mm vom Messpunkt entfernt liegt. Da das Emissionsspektrum der beiden Plasma-Jets übereinstimmt, wird davon ausgegangen, dass am Ort der Messung die Energiedichte und Teilchenenergie identisch ist. Im Folgenden wird daher die aus der Literatur bekannte Wechselwirkung der Teilchen des Lichtbogens (siehe Bild 12) auf den Bereich unterhalb der Zündkammer angewandt.

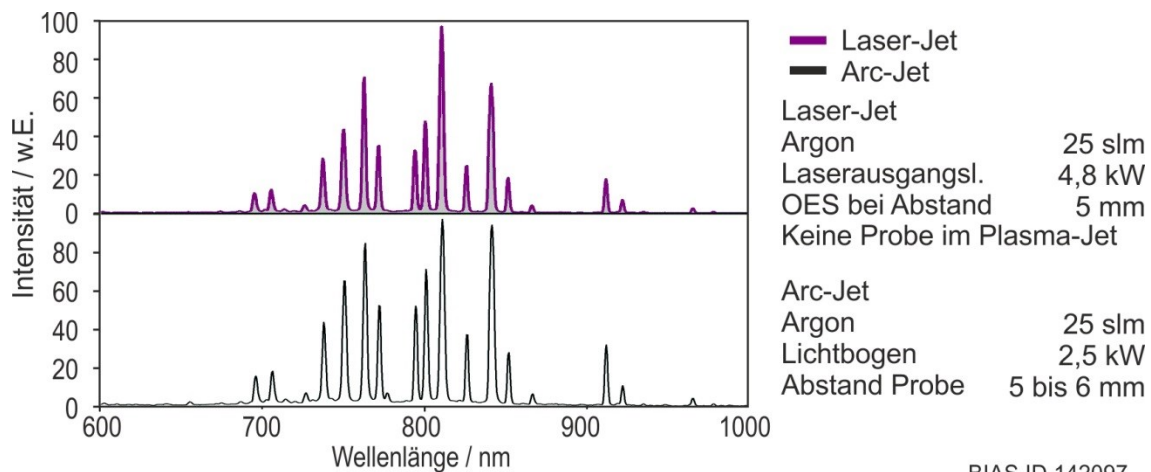


Bild 25: Vergleich des Emissionsspektrums bei Atmosphärendruck eines Arc-Jets am Lichtbogen und der Emission des Laser-Plasmas unterhalb der Zündkammer

#### 5.1.2 Laserabsorption

Der Hauptbestandteil des Plasma-Jets, welcher zum Zünden und Aufrechterhalten benötigt wird, kann aus Argon oder Stickstoff bestehen. Bei der Untersuchung der minimal erforderlichen Laserausgangsleistung zeigte sich, dass zum Aufrechterhalten



eines stickstoffbasierten Plasma-Jets bei 10 slm bis 60 slm das Doppelte bis Dreifache der Leistung benötigt wird. Auf die Verwendung von Stickstoff wird daher im weiteren Verlauf verzichtet.

Das Absorptionsverhalten des Plasma-Jets in Abhängigkeit der Gasströmung ist in Bild 26 dargestellt. Das Absorptionsverhalten des reinen Argon-Plasma-Jets mit einem Volumenstrom von 15 slm bis 45 slm ist im oberen Graphen aufgetragen. Mit Steigerung der Laserausgangsleistung von 1,2 kW auf 4,9 kW ist ein Anstieg der Absorption von Min. 50 % auf Max. 87 % zu beobachten. In dem Bereich von 1,2 kW bis 3,7 kW erzeugt hierbei die Variation des Volumenstroms von 15 slm bis 45 slm nur eine geänderte Absorption  $\Delta P$  von 6 %, welche nahe an der Genauigkeit (5 %) des verwendeten Messsystems liegt (siehe Abschnitt 4.5).

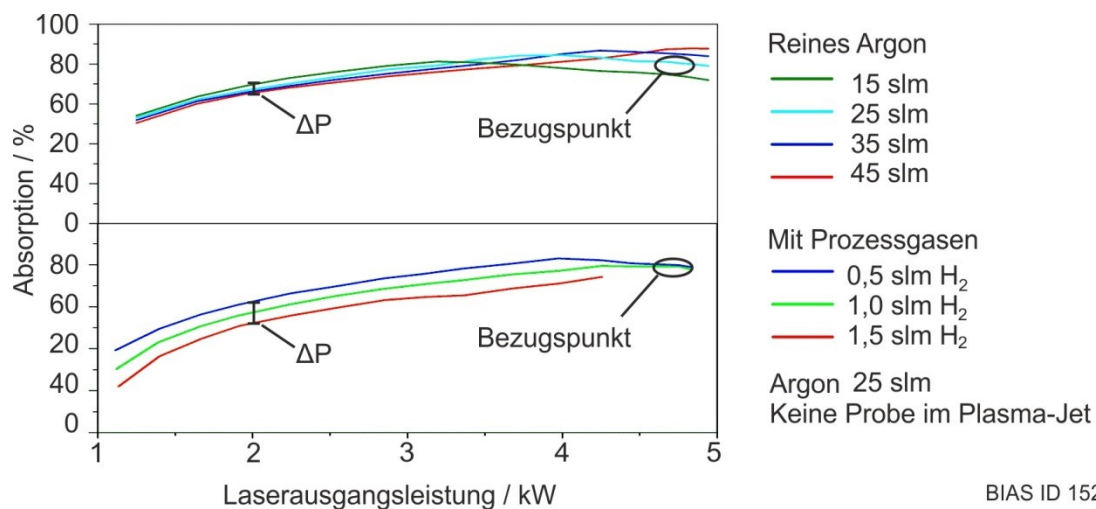


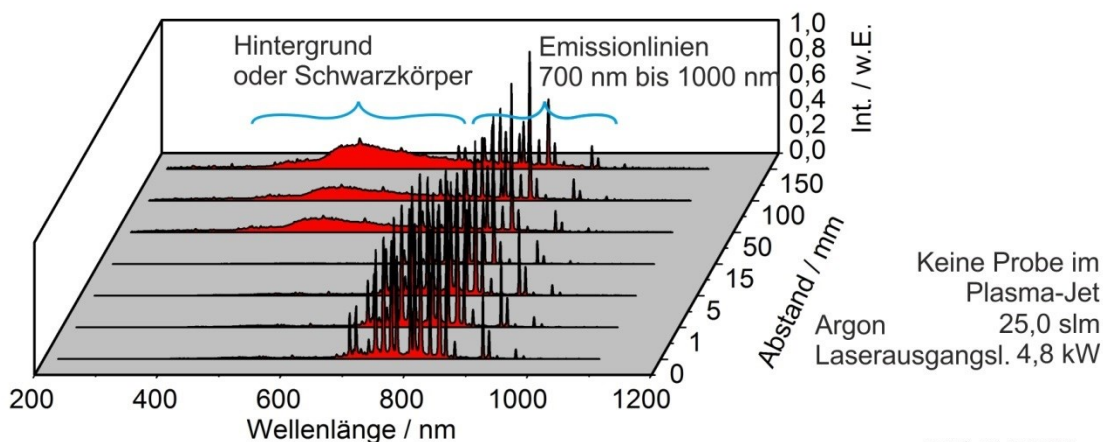
Bild 26: Absorption der  $CO_2$ -Laserausgangsleistung beim Einsatz unterschiedlicher Zusammensetzungen des Plasma-Jets und Darstellung der für das Modell genutzten absorbierten Laserleistung  $P_{AB}$

Die Untersuchungen der Absorption bei Zugabe der Prozessgase Methan und Wasserstoff erfolgt mit 25 slm Argon. Bei Erhöhen des Methangehalts auf 0,04 slm kann keine signifikante Änderung des Absorptionsverhaltens bestimmt werden. Dem gegenüber ergibt sich ein Rückgang der Absorption  $\Delta P$  von bis zu 20 % bei Zugabe von 1,5 slm Wasserstoff bei Laserausgangsleistungen von 1,1 kW bis 3,1 kW. Bei weiterer Steigerung der Laserausgangsleistung nähert sich die Absorption mit Prozessgasen der Absorption eines reinen Argon-Plasma-Jets mit 25 slm an. Die in Abschnitt 6 durchgeführten Berechnungen beziehen sich auf den eingezeichneten Bezugspunkt.

### 5.1.3 Temperatur und Dichte des Plasmas in der Atmosphäre

Die Untersuchung der Abkühlung des Plasma-Jets nach Austreten aus der Zündkammer durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre erfolgt durch OES in Abständen von 0 mm, 1 mm, 5 mm, 15 mm, 50 mm, 100 mm und 150 mm von der Zündkammer. Die Heiz- und Kühleinheit ist für diese Versuchsreihe entfernt, so dass der Plasma-Jet frei in

die Atmosphäre treten kann. Der in Bild 27 angegebene Abstand entspricht dem Messpunkt der OES und darf nicht mit dem Abstand von Probe zu Zündkammer verwechselt werden. Da die Bestimmung der Temperatur über das Verhältnis der relativen Intensitäten erfolgt, wird die Integrationszeit von 10 ms und 100 ms an die Plasmaintensität angepasst. Die gemessenen Emissionsspektren sind in Bild 27 zusammengefasst. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Intensität der Hintergrundstrahlung der Umgebung zu und ist ab einem Abstand von 50 mm deutlich im Spektralbereich von 500 nm bis 750 nm sichtbar. Da die Temperaturbestimmung durch den Vergleich der Ar I Emissionslinien von 700 nm bis 1000 nm mit der NIST-Datenbank erfolgt, kann das Hintergrundspektrum jedoch vernachlässigt werden.



BIAS ID 142098

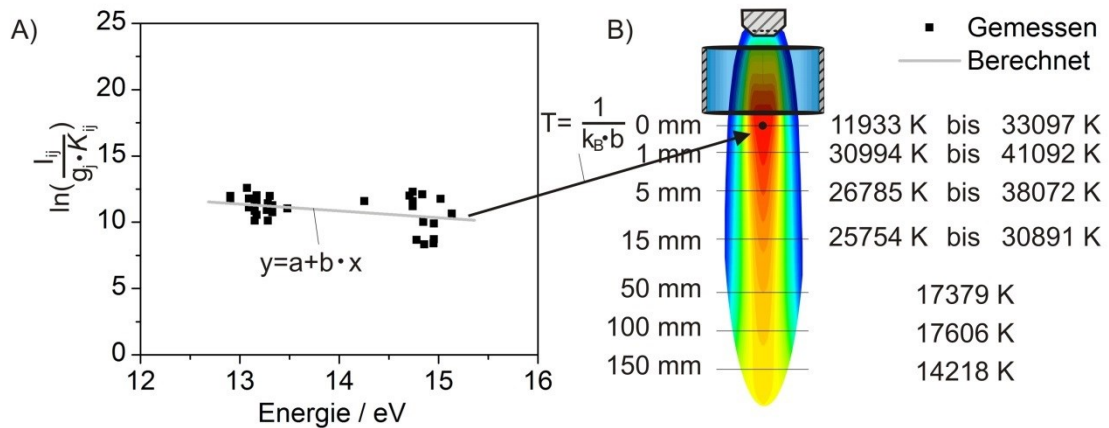
Bild 27: Normiertes Emissionsspektrum des Argon-Plasma-Jets bei Eintritt in die Atmosphäre mit zunehmendem Abstand von der Zündkammer ohne dass eine Probe in der Plasmaflamme vorhanden ist

Aufgrund der maximalen Auflösung von 0,5 nm (Bitsprung) des Spektrometers treten die diskreten Elektronenübergänge im Spektrum mit einer Breite von über 1,5 nm auf. Dies beschränkt die eindeutige Identifizierung der 38 Emissionslinien auf 13 Übergänge. Durch Zuweisung der Übergangswahrscheinlichkeit  $K_{ij}$  und der statistischen Gewichtung  $g_j$  erfolgt die Berechnung der Boltzmann-Gleichung (4.7), wie beispielhaft in Bild 28 A gezeigt. Da die Ermittlung der Intensität  $I_{ij}$  entweder durch die Integration eines schmalen Spektralbereichs oder der Verwendung diskreter Übergänge (Bitsprung) erfolgen kann, ergeben sich zwei mögliche Steigungen  $B$  der Boltzmann-Geraden. Dies führt zu den unterschiedlichen Plasmatemperaturen am Ausgang der Zündkammer, von 11000 K bis 41000 K (Bild 28 B). Wie in Abschnitt 4.6.2 aufgezeigt, liegt die Genauigkeit dieser Messmethode durch das verwendete Spektrometer zwischen 30 % und 150 %. Die große Diskrepanz der Temperaturen kann daher auf das Messsystem zurückgeführt werden.

Aufgrund der abnehmenden Intensität erfolgt ab einem Abstand von 50 mm die Berechnung der Temperatur nur über eindeutig identifizierbare Elektronenübergänge ohne

Integration des umgebenen Spektralbereichs, weshalb in Bild 28 B ab einem Abstand von 50 mm nur eine Temperaturangabe erfolgt.

Über Gleichung (4.9) lässt sich die Teilchenenergie beim Austritt aus der Zündkammer auf Energien zwischen 0,94 eV und 3,5 eV abschätzen. Die zugehörige Teilchendichte von  $1 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$  bis  $3 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$  ergibt sich durch Anwendung von Gleichung (4.8).

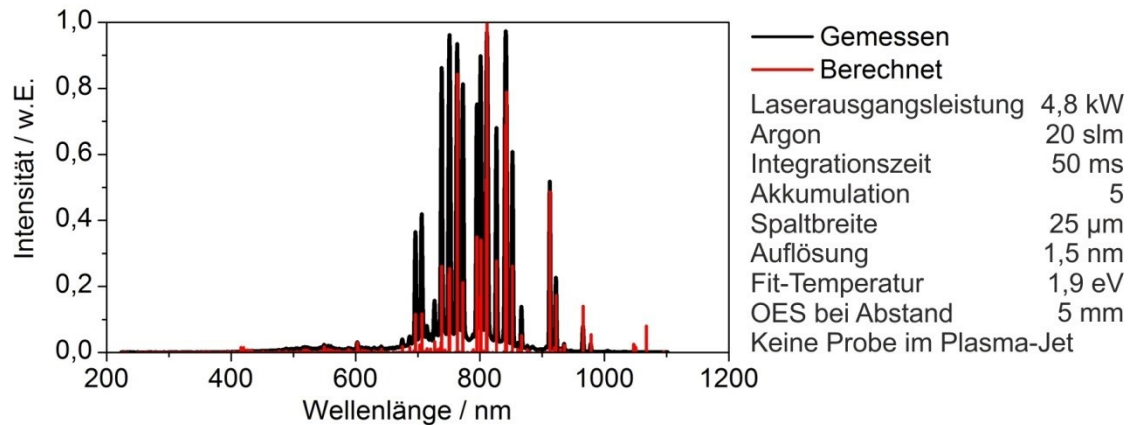


BIAS ID 142099

Bild 28: (A) Beispielhafte Darstellung der Boltzmann-Geraden und der hiermit durchgeführten Berechnung der Temperatur. (B) Ermittelte Temperaturen des Plasma-Jets durch Identifikation der Emissionslinien

#### 5.1.4 Abgleich mit Saha-Gleichung durch NIST

Das Validieren der gemessenen und über die Boltzmann-Geraden bestimmten Plasmatemperatur erfolgt durch Anwenden der Saha-Gleichung mit Teilchenenergien von 0,9 eV bis 3,5 eV und Dichten von  $1 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  bis  $3 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ . Der Vergleich der über den Algorithmus der NIST-Datenbank [Tea13] durchgeführten Berechnung und gemessenen Emissionslinien ist beispielhaft in Bild 29 dargestellt. Alle gemessenen Emissionslinien können hierbei durch eine oder mehrere berechnete Anregungszustände beschrieben werden. Die dargestellte Intensitätsverteilung entspricht der maximal erreichten Übereinstimmung bei 1,9 eV und  $5 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ . Eine obere maximale Abschätzung der Elektronentemperatur unterhalb der Zündkammer kann durch das Fehlen von Argon-Ionen (Ar II) mit 3,5 eV angegeben werden.

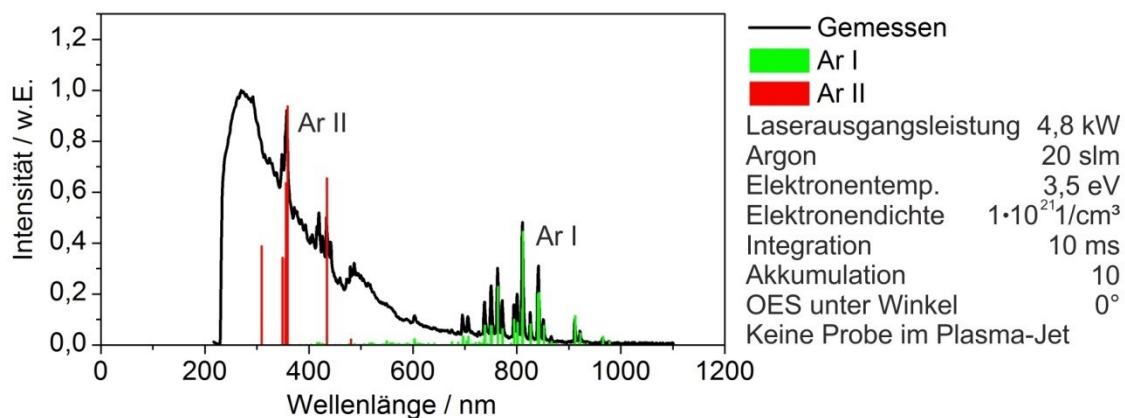


BIAS ID 142100

Bild 29: Beispielhafter Vergleich der gemessenen Plasmaemission mit der über die Saha-Gleichung berechneten Linienverteilung durch die NIST-Datenbank [Sch14b]

### 5.1.5 Emissionsverhalten des Plasmas in der Zündkammer

Um die Temperaturverteilung und Teilchendichte innerhalb der Zündkammer bestimmen zu können, wird die OES unter einem Winkel von  $0^\circ$  und  $32^\circ$  entlang der Austrittsachse des Plasma-Jets aufgenommen, wie es in Bild 20 dargestellt ist. Wie in den vorangegangenen Messungen wird hierfür die Heiz- und Kühleinheit entfernt. Das aufgenommene Spektrum ist normiert als schwarze Linie in Bild 30 und Bild 31 dargestellt. Die Identifikation der Emissionslinien erfolgt durch die Berechnung der Saha-Gleichung bei einer Elektronentemperatur von 3,5 eV und einer Teilchendichte von  $1 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ . Aufgrund der starken Hintergrundstrahlung wird das Intensitätsverhältnis der berechneten Ar I und Ar II-Linien um einen Faktor 20 erhöht.



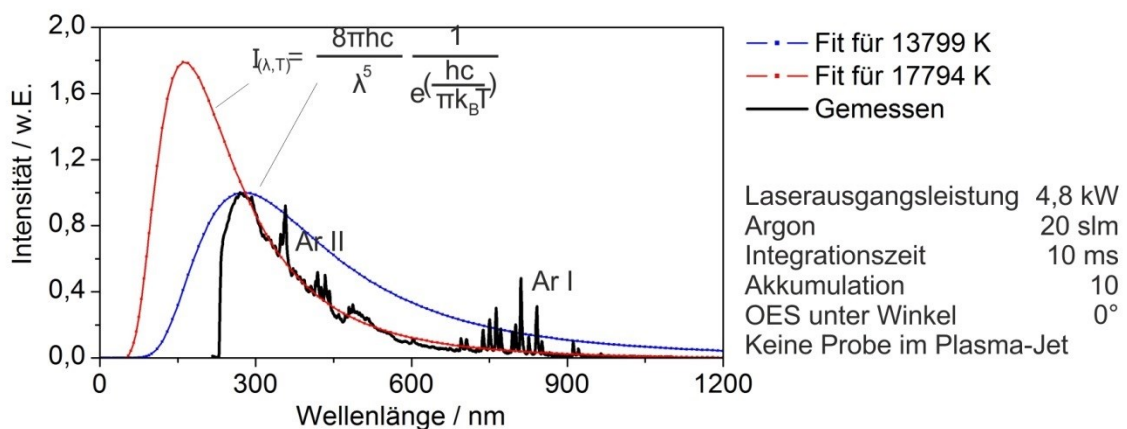
BIAS ID 142101

Bild 30: Emissionsspektrum aus der Zündkammer und die mittels Saha-Gleichung berechneten Emissionslinien eines Argon-Plasmas mit 3,5 eV

Die Linienanalyse in Bild 30 zeigt, dass in der Zündkammer einfach ionisierte Ar II-Zustände auftreten, wie sie unterhalb der Zündkammer nicht messbar sind. Dies bestätigt einerseits die Anwesenheit von Ionen im Laserfokus und ergibt andererseits eine untere Temperaturabschätzung von 3,5 eV in der Zündkammer.

Die starke Emissivität im Bereich von 220 nm bis 600 nm tritt aus der geschlossenen Zündkammer heraus und kann daher nur vom Plasma erzeugt worden sein. Wie in Abschnitt 4.6.3 ausgeführt wird, geht ein Argon-Plasma ab einem Druck von 20 MPa und einer Temperatur von 20000 K von einem Linienspektrum über in einen kontinuierlichen Planckschen Strahler mit einem Emissionskoeffizient von 0,9. Daher kann die Analyse durch Anwendung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes und Berechnung des zugehörigen Planckschen Strahlers erfolgen. Die resultierende Intensitätsverteilung ist in Bild 31 mit einem Maximum bei 270 nm dargestellt und entspricht einer Temperatur von 13799 K.

Das verwendete Spektrometer besitzt eine untere Messgrenze von 220 nm. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der Intensitätsrückgang von 270 nm auf 220 nm systembedingt ist und nicht dem realen Emissionsverhalten des Plasmas entspricht. Unter Annahme eines Intensitätsmaximums unterhalb von 220 nm wird die Gleichung (4.10) an den Intensitätsverlauf von 270 nm bis 680 nm angeglichen. Die resultierende Intensitätsverteilung des Planckschen Strahlers hat ein Maximum bei 160 nm, welcher einer Temperatur von 17794 K entspricht. Die Existenz einer Schwarzkörperstrahlung aus der Zündkammer deutet darauf hin, dass im Laserfokus ein Druck herrscht, welcher bis zu drei Größenordnungen oberhalb des Atmosphärendrucks liegt.



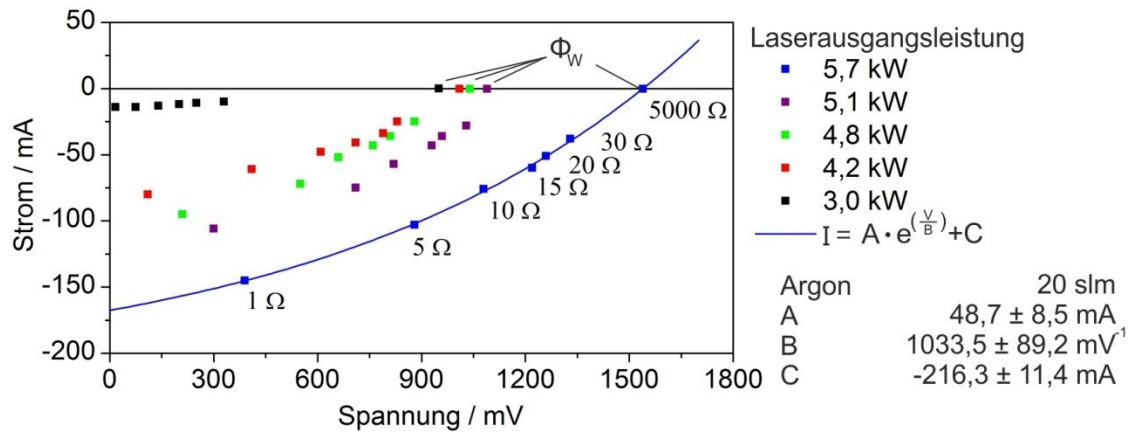
BIAS ID 142102

Bild 31: OES aus der Zündkammer und dem Vergleich eines Planckschen Strahlers bei 13799 K und 17794 K

### 5.1.6 Temperatur- und Dichteverteilung in der Zündkammer

Die Temperatur- und Teilchendichteverteilung innerhalb der Zündkammer wird durch die Anwendung von Langmuir-Sonden bestimmt. Durch das Potential an der Plasma-wand  $\Phi_w$  können die Elektronen und Ionenströme sowie die Teilchentemperatur  $T_e$  (Thermisches Gleichgewicht) des Plasmas charakterisiert werden (siehe Anhang A).

Zur Bestimmung des Potentials der Plasmawand  $\Phi_W$  (floating-potential) wird eine Sonde des Typs 1 (Bild 21) eine Strecke von 6,5 mm unter einem Winkel von  $15^\circ$  in den Plasma-Jet eingebracht und die elektrische Leistungsabgabe über verbundene Widerstände bestimmt. Wie bei der OES erfolgen die Messreihen, ohne dass eine Probe im Plasma-Jet vorhanden ist. Der minimale Abstand der Spitze der Sonde zum Laserfokus ist hierbei durch die Geometrie auf 1,4 mm vorgegeben. Die Messung des Strom-Spannungsverlaufs bei gesteigerter Laserausgangsleistung ist in Bild 32 zusammengefasst. Das Potential an der Plasmawand  $\Phi_W$ , welches der Spannung bei 5000  $\Omega$  entspricht, steigt durch Erhöhen der Laserausgangsleistung von 950 mV auf 1540 mV an. Der dargestellte Verlauf der Strom-Spannungskennlinie bei Variation des Widerstandes wird durch die Shockley-Gleichung einer Diode angeglichen. Das Maximum der hierbei aufgenommen Leistung ergibt sich durch das Produkt bei 875,7 mV und 102,5 mA zu 0,09 W.



BIAS ID 142103

Bild 32: Auszug aus den Messungen der elektrischen Leistung einer Sonde des Typs 1 in dem Plasma-Jet und die mittels Dioden-Funktion angegliche Verlaufsform

Durch die Anwendung der Gleichung (5.1) [Lie05] ergeben sich aus dem Plasmapotential  $\Phi_W$  Elektronentemperaturen von 0,2 eV bis 0,32 eV.

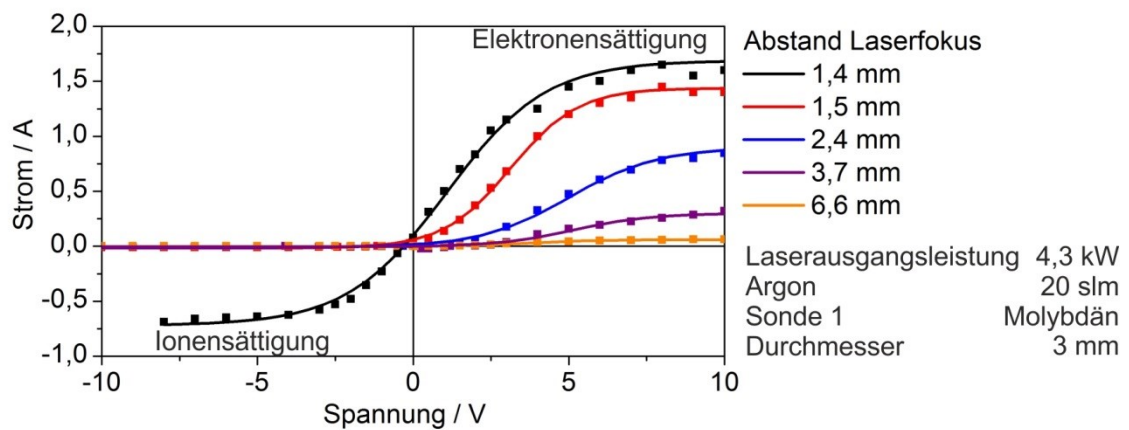
$$T_e = - \frac{\Phi_W}{\ln \left( \frac{M}{2\pi m} \right)^{1/2}} \quad (5.1)$$

Zur Bestimmung der Verteilung von Ionendichte, Elektronendichte und Elektronentemperatur innerhalb der Zündkammer werden Sonden des Typs 1 und 2 in den Plasma-Jet eingebracht. Typ 1 weist einen 1 mm langen Messbereich an der Spitze der Sonde auf. Typ 2 misst, aufgrund der fehlenden Abschirmung, integral über die gesamte ins Plasma eingebrachte Strecke. Trotz des unterschiedlichen Messprinzips zeigen beide Sonden die gleiche Abhängigkeit des charakteristischen Strom-Spannungsverlauf vom Abstand zum Laserfokus. Insbesondere wird ein Sprung des Ionensättigungsstroms bei Unterschreiten eines Abstandes von 1,5 mm zum Laserfokus beobachtet, wodurch die



Strom-Spannungskennlinie dem charakteristischen Dioden-Verlauf entspricht, wie er an der Randschicht eines Plasmas erwartet wird.

Der experimentell ermittelte Spannungsverlauf einer Sonde vom Typ 2 ist in Bild 33 für verschiedene Abstände zum Laserfokus grafisch aufgezeigt. Die Strom-Spannungskennlinie kann hierbei durch Gleichung (4.12) beschrieben werden. Man erkennt, dass der Elektronensättigungsstrom bereits ohne Zufuhr der Sonde bei einem Abstand von 6,6 mm einen Strom von 0,064 A erreicht. Bei Verringerung des Abstandes steigt der Elektronen- und Ionensättigungsstrom auf bis zu 1,6 A und 0,7 A an.



BIAS ID 142104

Bild 33: Die Strom-Spannungskennlinie, bestimmt mit einer Sonde Typ 2, in Abhängigkeit des Abstandes zum Laserfokus

In erster Näherung können die Elektronen und Ionendichte durch den Elektronen- und Ionensättigungsstrom über die Gleichungen (5.2) [Ak12]

$$n_i = \frac{j_i}{e \cdot v_B \cdot A_{S2}} \quad (5.2)$$

und (5.3) [Ak12]

$$n_e = \frac{4 \cdot j_e}{e \cdot \bar{v}_e \cdot A_{S2}} \quad (5.3)$$

berechnet werden. Im Fall der Sonde Typ 1 entspricht die Fläche  $A_{S2}$  der Stirn- und Mantelfläche des 1 mm langen Titandrahts ( $\varnothing=0,8$  mm), welcher aus der  $Al_2O_3$ -Ummantelung herausragt. Die Berechnung der Teilchendichte kann daher durch Anwendung der gemessenen Elektronen- ( $j_e$ ) und Ionensättigungsströme ( $j_i$ ) durchgeführt werden. Aufgrund der integralen Funktionsweise wird für Sonde Typ 2 nur die relative Flächenänderung und Stromänderung zur vorangegangenen Messung beim Einfügen in den Plasma-Jet betrachtet.

Aus der Steigung der Gleichung für den Stromfluss (4.12) (siehe Bild 33) ergeben sich Elektronentemperaturen ( $T_e$ ) von 1,1 eV bis 1,8 eV in dem gemessenen Bereich. Hieraus können die Elektronen- ( $\bar{v}_e$ ) und Ionengeschwindigkeiten ( $v_B$ ) über die Gleichungen (5.4)

$$v_B = \left( \frac{e \cdot T_e}{M} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

und (5.5) [Lie05]

$$v_e = \left( \frac{8 \cdot e \cdot T_e}{\pi \cdot m_e} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

berechnet werden. Die ermittelten Teilchengeschwindigkeiten liegen für Ionen zwischen 1,6 km/s bis 2,0 km/s und für Elektronen zwischen 706 km/s bis 898 km/s.

Die Auswertung der Kennlinien mittels der Gleichungen (5.2) und (5.3) ergeben die Ionen- und Elektronendichten, wie sie in Bild 34 gezeigt werden. Die Extrapolation der Messdaten in Richtung des Laserfokus erfolgt durch Annahme der Absorption der Teilchen nach dem Prinzip einer Knudsen-Strömung (5.6) [Ger03].

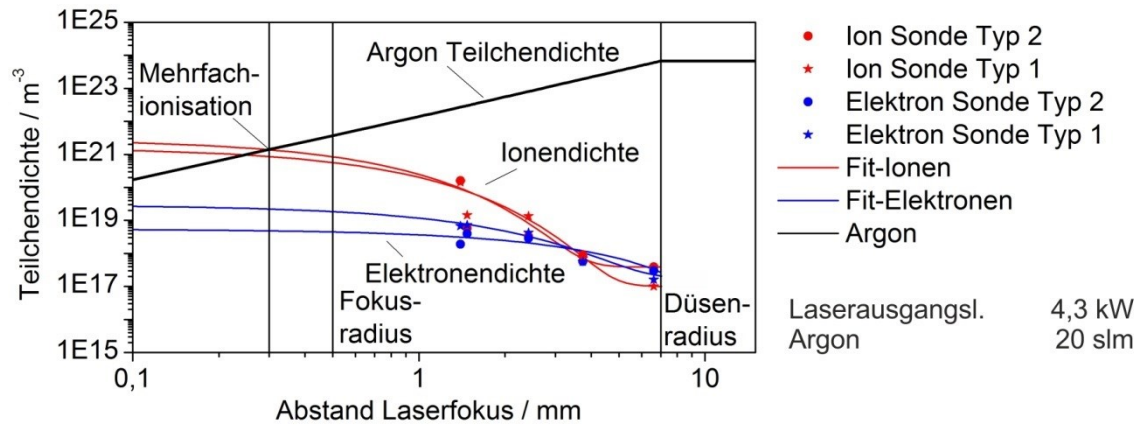
$$N = N_0 e^{-\sigma \cdot x} \quad (5.6)$$

$N_0$  entspricht der Ausgangsdichte im Zentrum des Plasmas und  $\sigma$  dem Wirkungsquerschnitt mit dem die Teilchen absorbiert werden. Mit der Annahme eines LTE (local thermal equilibrium) im Zentrum des Laserfokus wird ein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Ionen angenommen. Im Bereich zwischen der Mehrfachionisation und dem ersten Messpunkt muss daher eine Annäherung der Elektronendichte an die Ionendichte erfolgen, welche jedoch nicht abgebildet werden kann.

Die Ionen- und Elektronendichten liegen im Abstand von 1,4 mm bis 6,6 mm zwischen  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Die Teilchendichten befinden sich hiermit um bis zu 6 Größenordnungen unterhalb der Teilchendichten, welche bei der OES zur Identifikation der Spektrallinien angenommen wird. Dies wird darauf zurückgeführt, dass nur das nicht ionisiert angeregte Argon-Gas (Ar I) in der OES bestimmt wird.

Die Temperatur des gasförmigen Argons wird durch Subtraktion der Ionisations- und Teilchenenergie von der absorbierten Laserleistung (80 % von 4,3 kW) und der Annahme eines idealen Gases berechnet. Unter Voraussetzung eines konstanten Drucks folgt die Teilchendichte des teilweise ionisierten Argons einem Verlauf, wie er in Bild 34 schwarz dargestellt ist.





BIAS ID 142105

Bild 34: Elektronen- und Ionendichten in Abhängigkeit vom Abstand des Laserfokus aus den Strom-Spannungskennlinien der verwendeten Sonden sowie die resultierende Argon-Dichte

Die wesentliche Aussage der Sonden-Messung ist, dass die Dichte der Ladungsträger bis 1,4 mm an den Laserfokus um mehr als 3 Größenordnungen unterhalb der Teilchendichte liegt. Diese Erkenntnis wird in den Abschnitten 4.8 und 6.3.6 genutzt, um die Verteilung der Gasmoleküle und ihre mittlere kinetische Energie zu berechnen.

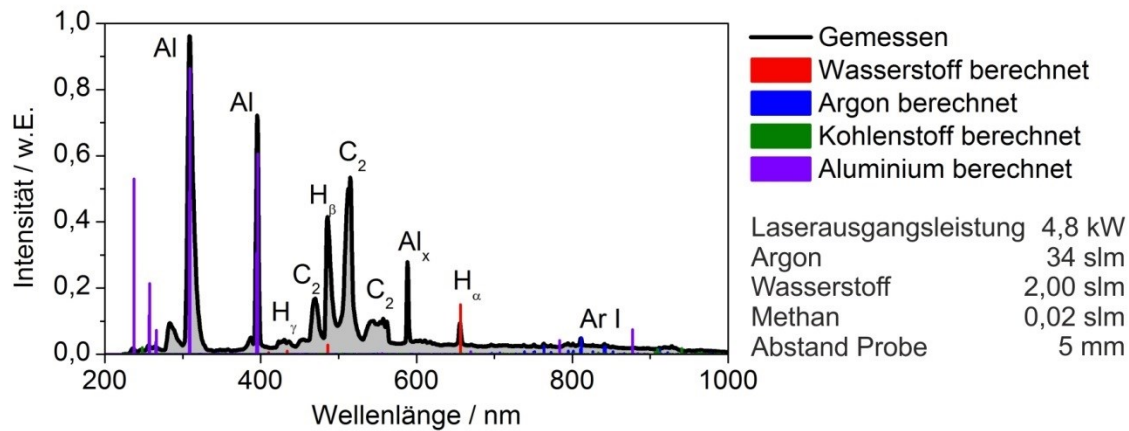
## 5.2 Zersetzung von Präkursoren im Plasma

### 5.2.1 Aluminiumoxid

Die Identifikation der Emissionslinien im Plasma erfolgt durch Verdampfen eines Standards aus 99,5 % Aluminium (S AL 1450) und Vergleich des OES. Hierbei können drei ausgeprägte Emissionslinien bei 308,5 nm, 395,5 nm und 588,5 nm mit einem Verhältnis von 1/0,75/0,3 als angeregte Aluminiumlinien identifiziert werden. Durch Berechnungen der Emissionslinien mittels der NIST-Datenbank (Abschnitt 4.6.4) können die Emissionslinien bei 308,5 nm und 395,5 nm den Übergängen von Al I zugeordnet werden. Die Emissionslinie bei 588,5 nm kann nicht auf atomares angeregtes Aluminium zurückgeführt werden und wird daher als  $\text{Al}_x$  bezeichnet.

Das Emissionsspektrum, welches sich durch Zuführen von Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in den Plasma-Jet mit den Prozessgasen Methan und Wasserstoff ergibt, ist in Bild 35 dargestellt. Bei einer Laserausgangsleistung von 4,8 kW ergibt sich eine maximale Verdampfungsrate von 0,007 g/min, was nahe an der minimalen noch kontrollierbaren Zufuhrgeschwindigkeit von 0,0016 g/min liegt. Die Berechnung der Emissionslinien der einzelnen Elemente erfolgt durch Annahme einer Teilchenenergie von 1,9 eV und einer Teilchendichte von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Die Intensitätsverteilung der berechneten Emissionslinien wurde auf das Maximum der gemessenen Linienverteilung angepasst. Im dargestellten Spektrum erkennt man deutlich die ausgeprägten Al I-Linien bei 308,5 nm und 395,5 nm. Hierdurch kann geschlussfolgert werden, dass die molekulare Bindung zum

Teil aufgebrochen wird und atomares Aluminium in dem Plasma-Jet vorliegt. Dies verdeutlicht, warum der Schutz einer Sonde durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wie es in Abschnitt 5.1.6 durchgeführt wurde, nicht dauerhaft gewährleistet ist.

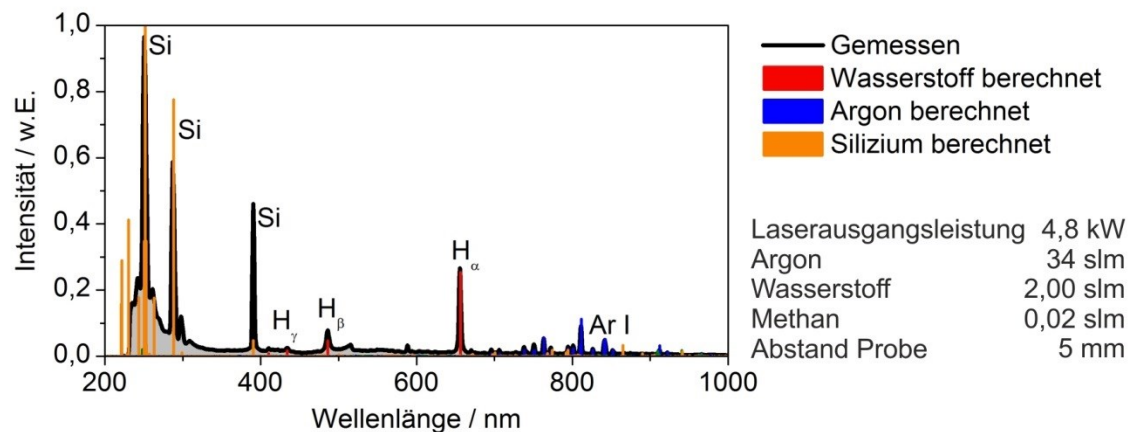


BIAS ID 142110

Bild 35: Emissionslinien mit dem Einsatz eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präkursors in einem methan- und wasserstoffhaltigen Plasma-Jet [Sch14b]

### 5.2.2 Siliziumoxid

Bei einer Laserausgangsleistung von 4,8 kW kann die Zufuhr des  $\text{SiO}_2$ -Präkursors mit einer Geschwindigkeit von 24 mm/min (0,4 g/min) erfolgen. Das dabei auftretende Emissionsspektrum zeigt Bild 36. Die dominierenden Emissionslinien von 200 nm bis 400 nm können Si I-Übergängen zugeordnet werden. Besonders ausgeprägt sind hierbei die Übergänge bei 250,5 nm, 287,0 nm und 390,5 nm.



BIAS ID 142111

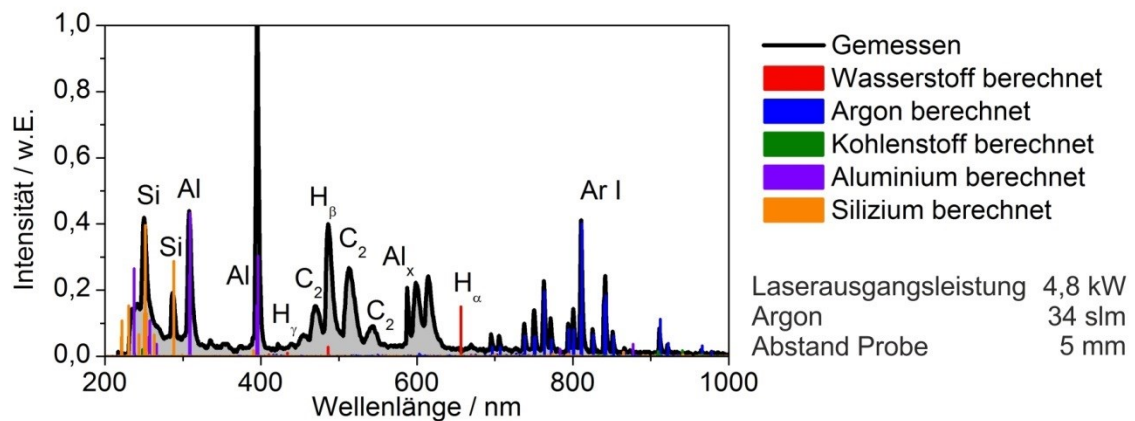
Bild 36: Deutlich ausgeprägte Si I-Übergänge eines Plasmas mit  $\text{SiO}_2$  als Präkursor und Unterdrückung der durch  $\text{C}_2$  erwarteten Übergänge [Sch14b]

Die Emissionslinien von Kohlenstoff, wie sie durch die Zugabe von Methan erwartet werden, sind im Spektrum unterdrückt. Bei einer Steigerung der Zufuhrgeschwindigkeit auf 48 mm/min bildet sich ein Tropfen an der Spitze des Präkursors, welcher von dem

Plasma-Jet mitgerissen wird. Dies führt zu einer unerwünschten Form des thermischen Spritzens, was zu einem Abbruch des Prozesses führt.

### 5.2.3 Siliziumnitrid

Bei der Zufuhr von Siliziumnitrid in einen reinen Argon-Plasma-Jet wird das in Bild 37 gezeigte Emissionsspektrum aufgenommen. Hierbei sind deutlich die in 5.2.1 identifizierten Aluminium-Linien bei 308,5 nm, 395,5 nm und 588,5 nm zu erkennen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ein beträchtlicher Anteil Aluminiumoxid als Binder eingesetzt wird. Durch die hohe Verdampfungsrate von 0,6 g/min kann Siliziumnitrid zwar großflächig abgeschieden werden, die Verunreinigung des Ausgangsmaterials verhindert jedoch einen sinnvollen Einsatz als Zwischenschicht für die Diamantbeschichtung.

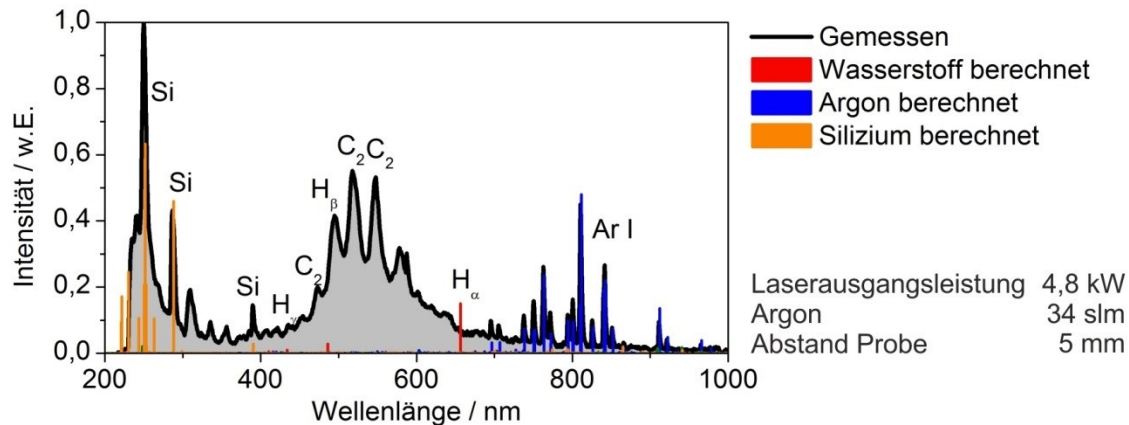


BIAS ID 142112

Bild 37: Emissionsspektrum des Plasma-Jets bei der Zugabe von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit deutlich ausgeprägten Aluminium-Linien

### 5.2.4 Siliziumcarbid

Die Verdampfungsrate von Siliziumcarbid ( $\text{SiC}$ ) bei einer Laserausgangsleistung von 4,8 kW beträgt 0,012 g/min. Durch die Zugabe von  $\text{SiC}$  zeigt das OES einen wesentlich gesteigerten  $\text{C}_2$ -Anteil im Spektrum. Um die Zersetzung des Präkursors genauer untersuchen zu können, erfolgt eine OES an einem Plasma ohne Methan und Wasserstoff wie es in Bild 38 dargestellt ist. Durch Zugabe von  $\text{SiC}$  treten die Übergänge von Si I bei 250,5 nm, 287,0 nm und 390,5 nm auf. Die Emissionslinien bei 468 nm, 515 nm und 556,5 nm liegen im Bereich von molekularem Kohlenstoff. Jedoch ist aufgrund der starken Verbreiterung der Linien keine eindeutige Identifizierung möglich. Die Verdampfungsrate von  $\text{SiC}$  liegt nahe des für die CVD-Synthese verwendeten Methangehalts von 0,014 g/min. Der Präkursor eignet sich daher zum Einbetten in Diamantschichten und zum Abscheiden einzelner Schichten.

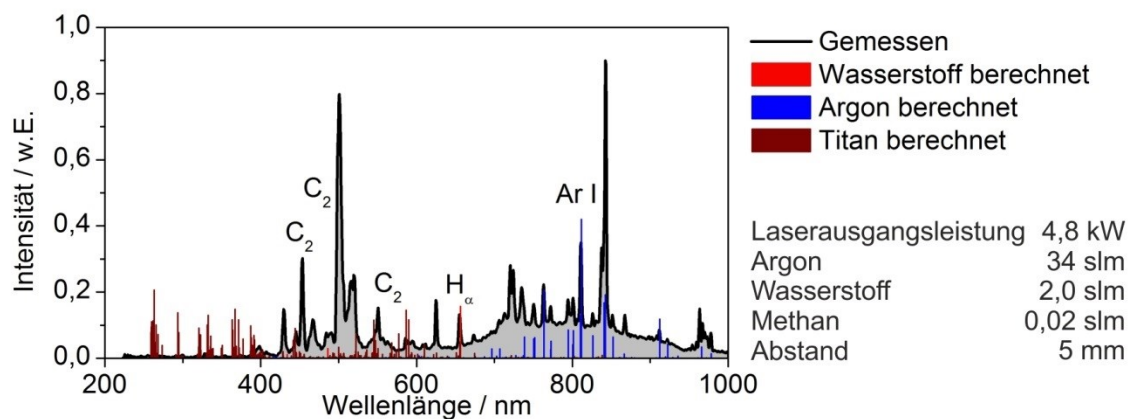


BIAS ID 142113

Bild 38: Emissionsspektrum eines Argon-Plasma-Jets ohne Methan und Wasserstoff mit eingebrachtem SiC

### 5.2.5 Titan und Molybdän

Beim Einbringen von Molybdän und Titan in den Plasma-Jet treten keine Emissionslinien auf, welche als elementares Ti oder Mo identifiziert werden können. Beispielhaft ist ein OES des Plasma-Jets mit Titan als Präkursor in Bild 39 gezeigt. Man sieht deutlich, dass die Ar I-Linien wesentlich stärker von der berechneten Intensitätsverteilung abweichen und ein Rückgang der Wasserstoff- und Kohlenstofflinien beobachtet werden kann.



BIAS ID 142114

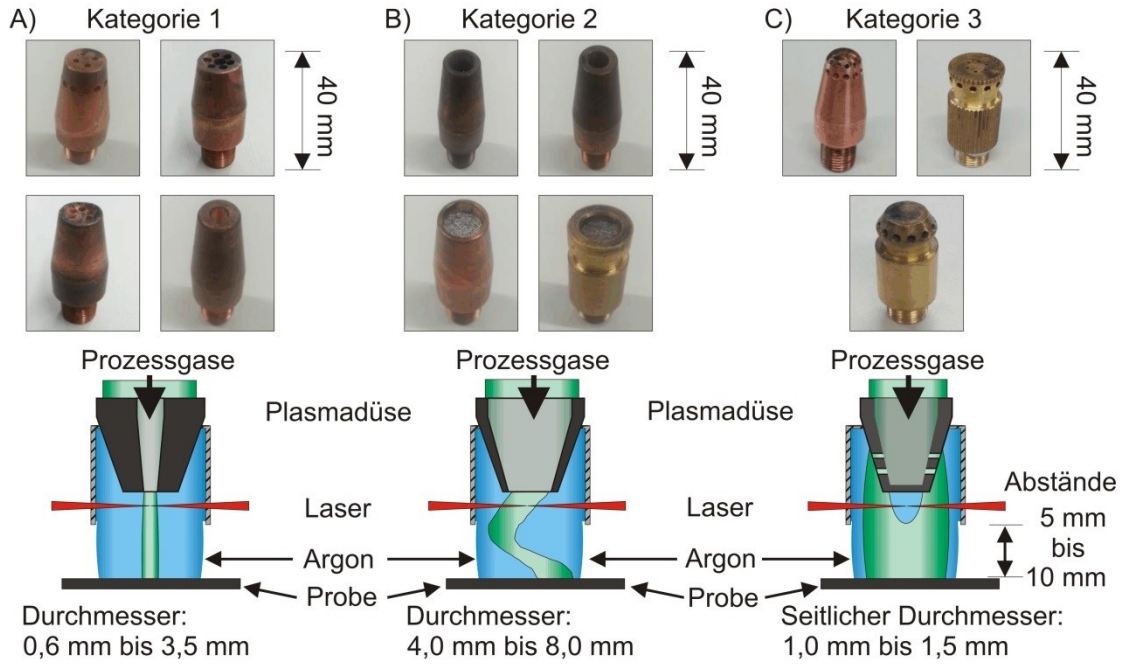
Bild 39: Rückgang der vorhandenen Emissionslinien durch Einbringen von Titan in den Plasma-Jet, ohne dass angeregte Ti I-Linien auftreten

Die Verdampfungsrate von Molybdän ist mit 0,001 g/min im Bereich der unteren Auflösungsgrenze des verwendeten Equipments. Bei der Verwendung von Titan konnte keine Gewichtsabnahme des eingebrachten Präkursors bestimmt werden. Aus den Emissionsspektren kann geschlossen werden, dass die Präkursoren zwar eine Änderung in der Zusammensetzung des Plasma-Jets hervorrufen, jedoch nicht in einer messbaren Größenordnung als angeregte Elemente im Plasma-Jet vorliegen.

## 5.3 Prozessparameter für die Diamantsynthese

### 5.3.1 Einfluss der Gasdüse

Der Strömungsverlauf des Plasma-Jets kann durch die einströmenden Gase, die begrenzenden Wände der Zündkammer, der Plasmadüse und der Gasdüse beeinflusst werden. Da die Gasdüse ohne große Modifikationen des gesamten Prozesskopfes verändert werden kann, wurden qualitative Untersuchungen des Einflusses der Form der Düse auf die Verteilung der Prozessgase durchgeführt. Um die Auswirkung einer veränderten Gasströmung untersuchen zu können, wurden Beschichtungen mit 13 verschiedenen Düsen hergestellt. Hierbei wurde der Düsenquerschnitt schrittweise von 0,6 mm auf 8 mm vergrößert und die Position und Anzahl (1 bis 28) der Austrittsöffnungen variiert. Bei den Düsenquerschnitten 7 mm und 8 mm erfolgte außerdem der Einsatz eines 1 mm dicken Gewebelaminats, wodurch jedoch keine Auswirkung auf den resultierenden Plasma-Jet beobachtet werden konnte. Von den 25 slm bis 36 slm Argon werden 6 slm bis 12 slm mit 0,02 slm Methan und 2,0 slm Wasserstoff durch die Gasdüse in die Zündkammer eingeleitet. Der resultierende Plasma-Jet und die hieraus folgende Beschichtung können in drei Kategorien aufgeteilt werden, die in Bild 40 dargestellt sind. Bei Düsenquerschnitten von 0,6 mm bis 3,5 mm zeigt sich unabhängig von der Anzahl der Austrittsöffnungen nur eine geringe Vermischung der Prozessgase mit dem umgebenden Plasma-Jet. Die hierdurch aufwachsenden Diamantschichten bestechen durch eine kreisrunde Form und geringen Radius (max 5 mm). Bei Vergrößerung des Düsenquerschnitts von 4,0 mm bis 8,0 mm ist eine höhere Vermischung der Gase zu beobachten, was zu einer größeren Diamantbeschichtung führt. Jedoch wird auch eine höhere Instabilität und geringere Reproduzierbarkeit beobachtet. In Kategorie 3 erfolgt die Einströmung der Prozessgase radial zum Plasma-Jet. Unabhängig vom Durchmesser und der Anzahl der Austrittsöffnungen wird hierdurch eine starke Vermischung mit dem Schutzgas hervorgerufen, was zu reproduzierbaren kreisrunden Diamantbeschichtungen mit Durchmessern von bis zu 15 mm führt. Die in dieser Arbeit aufgezeigten Untersuchungen zur Plasma-Analyse und CVD-Synthese werden mit Düsen der Kategorie 3 durchgeführt.



BIAS ID 142368

Bild 40: Klassifikation der 3 beobachteten Vermischungsformen der Prozessgase mit dem umgebendem Schutzgas durch Verwendung unterschiedlicher Gasdüsen: (A) keine Vermischung, (B) teilweise jedoch instabile Vermischung, (C) starke Vermischung

### 5.3.2 Auslegung der Probenhalterung

Bei einer lokalen Beschichtung eines Werkstücks, bei dem das Werkstück größer ist als der Plasma-Jet, kommt es immer zu einem Temperaturgradienten an der Oberfläche. Insbesondere bei der CVD-Diamantsynthese ist hierbei die Kontrolle der Temperatur durch die Prozessparameter zwingend notwendig. In dieser Arbeit muss eine Substrattemperatur von 1070 bis 1170 K mit einem Plasma-Jet erreicht werden, welcher mit einer Laserausgangsleistung von 3 kW bis 6 kW gespeist wird. Dies wird ermöglicht, indem der Wärmewiderstand des zu beschichtenden Bauteils angepasst wird, bis der gewünschte Temperaturbereich mit einer mittleren Leistung von 4460 W erreicht wird.

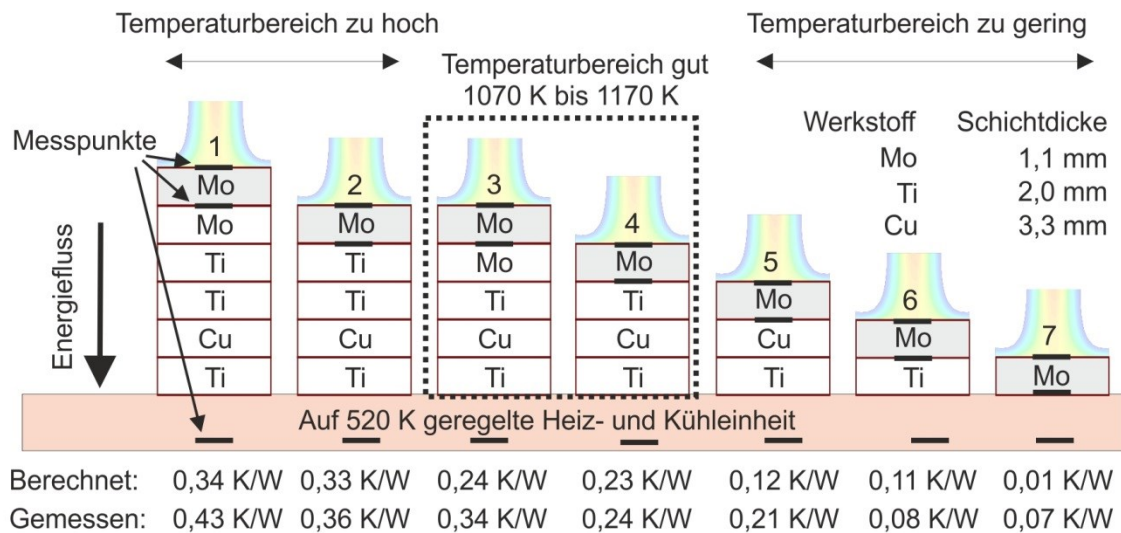
In dem hier verwendeten Fall eines  $1 \cdot 24 \cdot 35 \text{ mm}^3$  großen Molybdänbleches wird ein Abstandshalter mit der Querschnittsfläche  $A$  von  $25 \cdot 35 \text{ mm}^2$  aus den Werkstoffen Mo-, Ti- und Cu Blechen mit Blechdicken  $l$  von 1,1 mm, 2,0 mm und 3,3 mm zwischen das Blech und die auf 520 K temperaturstabilisierte Heiz- und Kühleinheit eingebracht. Der Wärmewiderstand  $R_{th}$  des Abstandhalters berechnet sich nach Gleichung (5.7) durch die Summe des Wärmewiderstandes der Bleche  $m$  mit der Querschnittsfläche  $A$ , der Blechdicken  $l$  und der Anzahl der Kontaktflächen  $n$ .

$$R_{th} = n \cdot \frac{(2,94 \pm 0,75) \cdot 10^{-4}}{A} + \sum_1^m \frac{l}{\kappa \cdot A} \quad (5.7)$$



Der berechnete Wärmewiderstand der verwendeten Anordnungen ist in Bild 41 unterhalb der Schichtsysteme angegeben. Zur Validierung der Berechnung erfolgt zusätzlich eine Messung des Widerstandes durch das stirnseitige Anbringen eines auf 950 K elektrisch aufgeheizten Kupferblocks und der Auswertung der Temperaturwerte bei den in Bild 41 eingezeichneten Messpunkten.

Bei der schrittweisen Steigerung des Wärmewiderstandes stellte sich der gewünschte Temperaturbereich bei den Prozessparametern 4460 W Laserausgangsleistung, 27 slm Argon, 1,5 slm Wasserstoff, 0,015 slm Methan und bei einem Abstand von 4,3 mm bei Widerständen von 0,23 K/W bis 0,34 K/W ein. Um einen reproduzierbaren und fest installierten Abstandhalter zu verwenden und den Einfluss der Kontaktflächen zu verhindern, wird daher ein Abstandhalter aus Titan verwendet, welcher durch seine Ausdehnung von  $30 \cdot 40 \cdot 9 \text{ mm}^3$  einem Wärmewiderstand von 0,34 K/W entspricht.



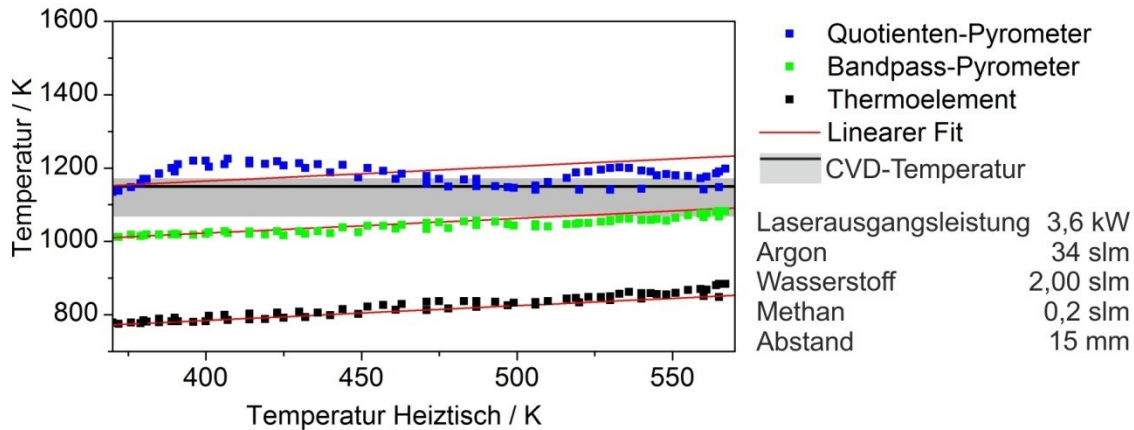
BIAS ID 142371

Bild 41: Anpassen des Wärmewiderstandes zwischen Probe und Heiz- und Kühleinheit durch Einbringen eines Abstandhalters bestehend aus  $25 \cdot 35 \text{ mm}^2$  großen Mo-, Ti- und Cu-Bleichen mit unterschiedlicher Blechdicke

### 5.3.3 Bestimmung der Oberflächentemperatur

Um eine möglichst exakte und reproduzierbare Temperaturbestimmung zu ermöglichen, erfolgt der Abgleich der durch Thermoelemente und Pyrometer (1 und 3) ermittelten Temperatur. Damit die Emissionseigenschaften der Probe zeitlich konstant bleiben und Pyrometermessungen durchgeführt werden können, darf hierbei keine CVD-Synthese stattfinden. Der Abgleich der Messmethoden erfolgt daher 300 K unterhalb der Temperatur, bei welcher Diamantwachstum beobachtet wird. Der Vergleich der gemessenen Temperatur mit Ein-Kanal Pyrometer, Zwei-Kanal Pyrometer und dem arithmetischen Mittel zweier rückwärtig angebrachter Thermoelemente ist in Bild 42 gezeigt. In der

Versuchsreihe wird die Temperatur des Heiztisches unter der Probe bei konstanter Laserausgangsleistung von 3,6 kW in 10 K-Schritten von 273 K auf 570 K erhöht und nach einer Minute die Temperatur ermittelt. Nach Erreichen von 570 K wird die Messreihe in umgekehrter Reihenfolge wiederholt.



BIAS ID 142094

Bild 42: Messung der Probentemperatur durch Nutzung eines Quotienten- und Bandpass-Pyrometers sowie zweier rückwärtig angebrachter Thermoelemente

Die an die Thermoelemente angegliche lineare Funktion hat eine Steigung von 0,4 K/K und eine Verschiebungskonstante von 623 K. Man erkennt, dass die Temperaturverläufe des Bandpass- und Quotienten-Pyrometers um 238 K und 380 K gegenüber dem Temperaturverlauf der Thermoelemente verschoben sind. Aufgrund der Stabilität und Reproduzierbarkeit wird der Temperaturverlauf des Bandpass-Pyrometers verwendet, um die Oberflächentemperatur abzuschätzen. Eine für den CVD-Prozess benötigte Oberflächentemperatur von 1300 K bis 1400 K entspricht hierdurch einer rückseitig detektierten Substrattemperatur von 1070 K bis 1170 K. In Bild 42 ist der benötigte Temperaturbereich als graue Fläche dargestellt und die verwendete Regelungsgröße von 1150 K als durchgezogene schwarze Linie. Die Temperatur des Heiztisches wird bei allen weiteren Versuchen auf 520 K geregelt.

Da die reale Oberflächentemperatur zu Beginn eines CVD und PVD-Prozess nicht bestimmt werden kann, erfolgt die Temperaturüberwachung zu Beginn des Prozesses durch die rückwärtig angebrachten Thermoelemente. Nachdem eine geschlossene Schicht auf dem Substrat aufgewachsen ist, kann die Überwachung und Regelung der Temperatur durch die Pyrometer erfolgen [Cho93].

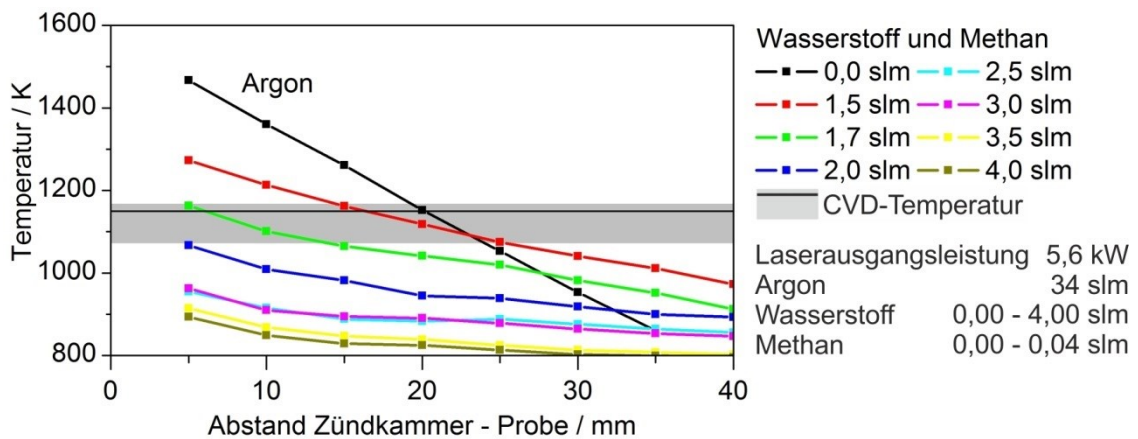
### 5.3.4 Einfluss des Abstandes zur Zündkammer

Bei einer Laserausgangsleistung von 5,6 kW wird die Oberflächentemperatur bei Variation der Prozessgase und des Abstandes der Zündkammer bestimmt. Das Verhältnis von Methan zu Wasserstoff wird hierbei konstant bei 1/100 gehalten. Die mittels



eines Thermoelementes ermittelten Temperaturverläufe sind für unterschiedliche Zusammensetzungen des Plasmas in Bild 43 aufgetragen.

Die höchste Oberflächentemperatur wird mit einem reinen Argon-Plasma-Jet erreicht und nimmt mit zunehmendem Anteil der Prozessgase ab. Durch die Zugabe der Prozessgase wird einerseits die maximale Oberflächentemperatur verringert und andererseits der Temperaturabfall bei steigendem Abstand verzögert.



BIAS ID 142095

Bild 43: Untersuchungen zur Oberflächentemperatur einer Molybdänprobe bei Erhöhung des Methan und Wasserstoffanteils in dem Plasma-Jet und Variation des Abstandes der Zündkammer zur Probe

### 5.3.5 Prozessfenster auf Basis der Oberflächentemperatur

Die Vorgabe einer Oberflächentemperatur hat zur Folge, dass die Variation von Prozessgasen und Laserausgangsleistung beschränkt ist. Um das mögliche Prozessfenster zu ermitteln, wird der Zusammenhang zwischen Probentemperatur und Laserausgangsleistung bei Zugabe einer konstanten Prozessgasmenge ermittelt. Bei einem Gasvolumen von 27 slm Argon, 1,5 slm Wasserstoff und 0,015 slm Methan wird die Laserausgangsleistung von 3,2 kW auf 5,67 kW erhöht. Der Zusammenhang zwischen Laserausgangsleistung und Temperatur ist als lineare Regression in Bild 44 A gegeben. Der Zusammenhang zwischen Prozessgasen und Oberflächentemperatur bei konstanter Laserausgangsleistung von 3 kW ist ebenfalls als lineare Regression in Bild 44 B dargestellt.

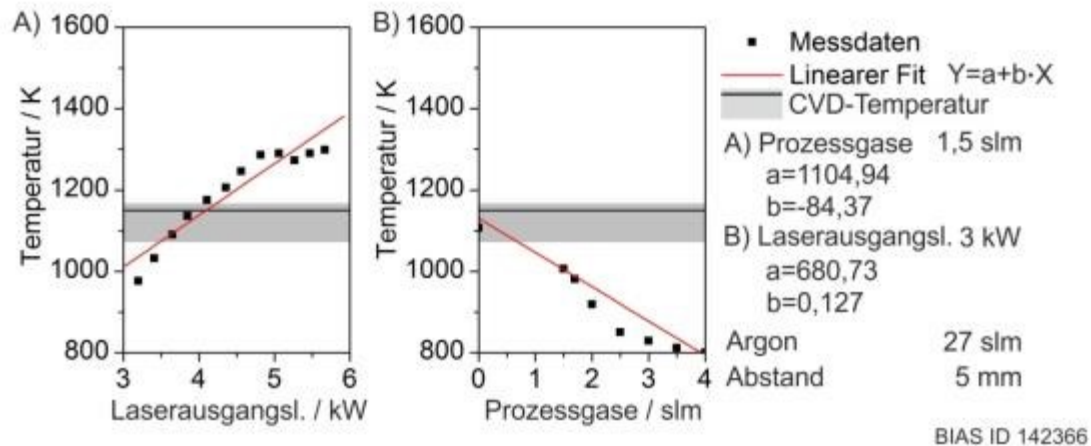


Bild 44: Oberflächen temperatur in Abhängigkeit der Laserausgangsleistung (A) und des Volumens der verwendeten Prozessgase

Durch Kombination der in Bild 44 A und B dargestellten Temperaturwerte und der Übertragung der linearen Regression für unterschiedliche Prozessgase auf verschiedene Laserausgangsleistungen ergeben sich die möglichen Substrattemperaturen, wie sie in Bild 45 zusammengefasst sind. Der Schnittpunkt der für die Laserausgangsleistungen eingezeichneten linearen Regression mit der optimalen CVD-Temperatur ergibt das mögliche Prozess-Gasvolumen.

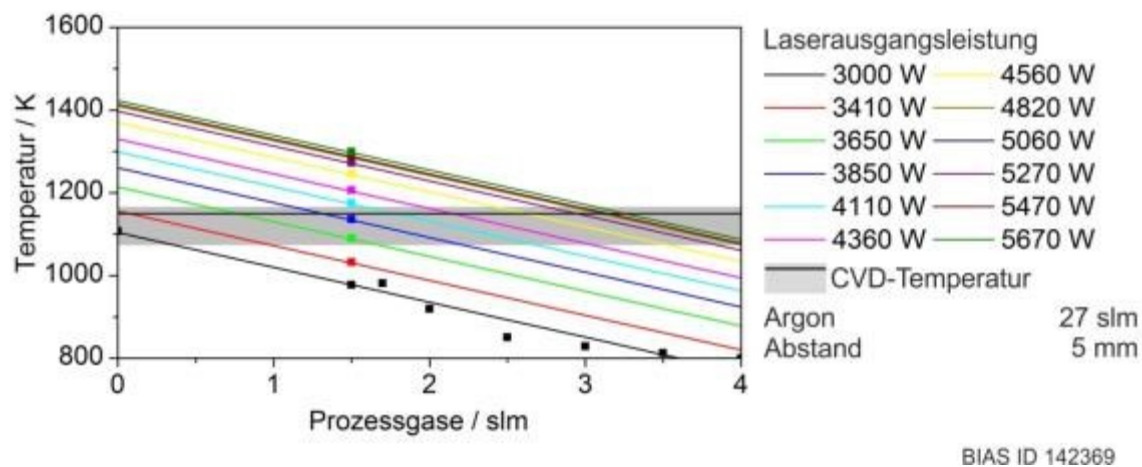


Bild 45: Darstellung der möglichen Prozessgasvolumen durch Steigerung der Laserausgangsleistung

Anstelle einer grafischen Darstellung kann das mögliche Prozess-Gasvolumen durch Kombination der beiden linearen Regressionen in Bild 44 über Gleichung (5.8) berechnet werden.

$$\text{Prozessgas} = \frac{-424,21 \text{ slm} + 0,127 \text{ slm} \cdot \text{Laserausgangsleistung}}{84,37 \text{ W}} \quad (5.8)$$

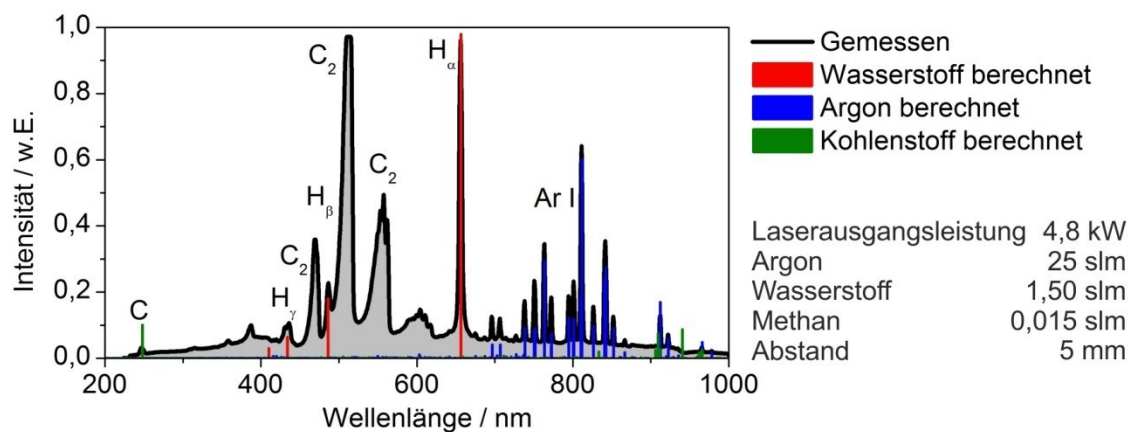
## 5.4 Wechselwirkung der Prozessgase mit der Atmosphäre

### 5.4.1 Methan und Wasserstoff

Für die Diamantsynthese wird ein Verhältnis von 1/100 der Gase Methan und Wasserstoff in dem argonbasierten Plasma-Jet verwendet. Hieraus ergibt sich ein Emissionsspektrum oberhalb der Probe, wie es in Bild 46 gezeigt ist. Die Berechnung der Emissionslinien der Elemente Wasserstoff, Argon und Kohlenstoff erfolgt über die NIST-Datenbank mit der Teilchenenergie von 1,9 eV und der Teilchendichte von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (Abschnitt 4.6.2). Man erkennt, dass die beiden Wasserstofflinien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  dem berechneten Verlauf folgen und hierdurch eindeutig bestimmbar sind. Die Argon-Linien im Bereich von 700 nm bis 950 nm weichen teilweise von der berechneten Intensitätsverteilung ab, können jedoch aufgrund der hohen Anzahl und der guten Übereinstimmung der Wellenlänge als ausreichend bestimmt angesehen werden.

Für elementaren Kohlenstoff ergeben die Berechnungen Übergänge bei 247,85 nm und oberhalb von 900 nm. Aufgrund der geringen Intensität kann nicht ausgeschlossen werden, dass die in Bild 46 als Kohlenstoff identifizierten Emissionslinien einen anderen Ursprung haben.

Die breiten Emissionsbanden bei 450 nm bis 475 nm, 500 nm bis 515 nm sowie 516,5 nm können als  $C_2$  Molekülschwingungen identifiziert werden. Dies kann einerseits durch die von M.A. Elliott et al. [Ell00] veröffentlichten Spektrallinien und andererseits durch den Vergleich des OES eines Plasma-Jets, welchem  $CO_2$  beigemischt wird, erfolgen.



BIAS ID 142108

Bild 46: OES eines Plasma-Jets oberhalb des zu beschichtenden Substrats, wie sie für die Diamantsynthese verwendet wird [Sch14b] und [Sch12]

Die Existenz weiterer Moleküle, wie  $CH$ , kann nicht ausgeschlossen werden, da eine eindeutige Identifikation der Emissionsbanden bei 388,9 nm und 431,3 nm nicht durch-

geführt werden kann. Eine Zusammenfassung der exakt bestimmten und möglichen Bestandteile des Plasmas ist in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5: Zusammenfassung der exakt bestimmten Übergänge, nicht eindeutig bestimmbarer Übergänge (Linie existiert) sowie erwartete aber nicht vorkommende Emissionslinien des Plasma-Jets

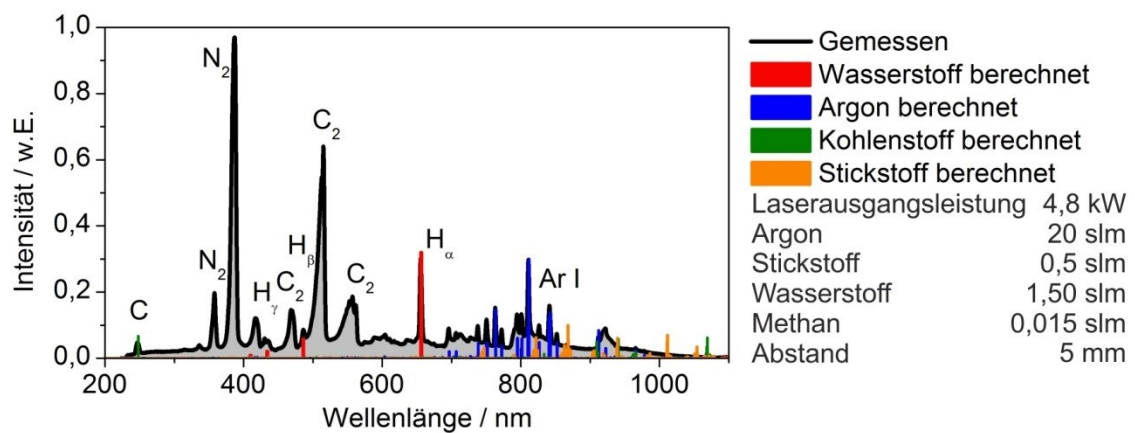
Element	Wellenlänge (nm)	Identifikationsart	Referenz
Ar	700 bis 950	Exakt bestimmt	Berechnet
C	247,8	Linie existiert	Berechnet
CH	431,3	Linie existiert	[Tho01]
CH	388,9	Linie existiert	[Van96]
CH <sub>2</sub>	347,0	Nicht gemessen	[Tho01]
CN	388,3/387,1/386,2	Linie existiert	[Van99]
C <sub>2</sub>	516,5	Exakt bestimmt	[Tho01]
C <sub>2</sub>	450–475/500–515	Exakt bestimmt	[Ell00]
H <sub><math>\alpha</math></sub>	656,3	Exakt bestimmt	[Tho01], Berechnet
H <sub><math>\beta</math></sub>	486,1	Exakt bestimmt	[Van96], Berechnet
H <sub><math>\gamma</math></sub>	434	Linie existiert	[Van96], Berechnet
N <sub>2</sub>	337,1	Nicht gemessen	[Van96]

Die Emissionsspektren in Bild 46 zeigen, dass die Wasserstoff- und Methanmoleküle aufgebrochen werden und als elementarer Wasserstoff sowie C<sub>2</sub>-Moleküle oberhalb des Substrates vorliegen. Die gute Übereinstimmung der Intensitätsverteilung der Ar I und H-Linien zeigt außerdem, dass die Energiedichte, welche in Abschnitt 5.1.3 bestimmt wurde, durch die Zugabe von Methan und Wasserstoff in den Plasma-Jet keine messbare Änderung erfährt.

#### 5.4.2 Einfluss von Stickstoff

Die Auswirkung des Anteils von Stickstoff zu Methan auf das Diamantwachstum in einem Verhältnis von 1/100 bis 1000/1 wurde in der Vergangenheit kontrovers untersucht. Um den Einfluss der Atmosphäre aufgrund der fehlenden Prozesskammer zu untersuchen, wird Stickstoff in Konzentrationen von 0,1 slm bis 20 slm bei einer Laserleistung von 4,8 kW in einen Plasma-Jet mit 20 slm Argon beigelegt. Zusätzlich werden diese Untersuchungen bei Zugabe der Prozessgase Methan und Wasserstoff wiederholt. Aufgrund der starken Linienverbreiterung überlagern sich die Emissionslinien von elementarem Stickstoff bei Elektronentemperaturen von 1 eV bis 3 eV mit den Emissionslinien von Argon im Bereich von 700 nm bis 930 nm. Nur die Übergänge bei 866 nm, 940 nm, 1012 nm und 1051 nm können eindeutig als Stickstoff-Linien identifiziert werden. Bei Zugabe von bis zu 0,5 slm Stickstoff in den

methan- und wasserstoffhaltigen Plasma-Jet ergibt sich das in Bild 47 dargestellte Spektrum, ohne dass Emissionslinien von elementarem Stickstoff im Spektrum sichtbar werden. Stattdessen treten zwei ausgeprägte Emissionslinien bei 386 nm und 357,5 nm auf, welche durch den Vergleich mit anderen stickstoffbasierten Plasma-Jets als molekularer Stickstoff identifiziert werden können [Sch12]. Obwohl die Bezeichnung im Folgenden mit  $N_2$  erfolgt, kann keine Aussage über die Art der molekularen Bindung getroffen werden. Durch die stark veränderte Emission bei Zugabe von 0,5 slm Stickstoff und das Nichtvorhandensein dieser Emissionslinien bei der CVD-Synthese erlaubt das in Bild 47 dargestellte Spektrum den Rückschluss, dass Stickstoff nur in sehr geringen Konzentrationen im Plasma-Jet vorliegt.



BIAS ID 142109

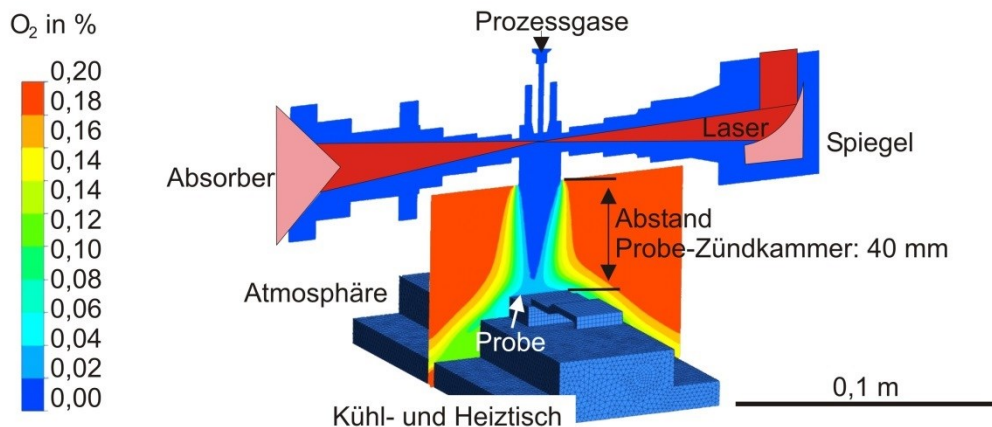
Bild 47: Verändertes Emissionsspektrum durch Zugabe von 0,5 slm Stickstoff in einen aus 1,5 slm Wasserstoff, 0,015 slm Methan und 20 slm Argon bestehenden Plasma-Jet [Sch12]

#### 5.4.3 Sauerstoff aus der Atmosphäre

Da sich die Emissionslinien von Sauerstoff und Argon überlagern und bereits geringe Konzentrationen an Sauerstoff eine Auswirkung auf die CVD-Synthese haben, kann der Einfluss von Sauerstoff nicht durch die OES abgeschätzt werden. Stattdessen kann durch CFD-Berechnungen der Einfluss von Sauerstoff auf das Plasma durch die Vermischung der Gase mit der Atmosphäre ermittelt werden. Der Aufbau des verwendeten Modells ist in Abschnitt 4.8 beschrieben. Anhand Abschnitt 2.3 (Bild 8) wird vorausgesetzt, dass das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff in dem Plasma-Jet 1/10 nicht überschreiten darf.

Die absolute Konzentration von Wasserstoff in dem Argon-Plasma-Jet liegt oberhalb der Probe zwischen 0,05 % bis 0,06 %. Basierend auf den Ergebnissen zur Elektronen- und Ionenverteilung in Abschnitt 5.1.6 kann die Ionisation des Gases außerhalb des Laserfokus vernachlässigt werden, sodass nur die thermische Energieverteilung bei einer homogenen Absorption von 3,8 kW betrachtet werden muss.

Das Simulationsergebnis des Prozesses ist in einer Falschfarbendarstellung in Bild 48 mit einem Schnitt entlang der X-Y-Ebene dargestellt. Für eine bessere Anschaulichkeit ist die Kühl- und Heizeinheit als 3-dimensionaler Körper ausgelegt. Man erkennt, dass die Zündkammer und der ausströmende Plasma-Jet durch das Spülen mit Argon vor der Atmosphäre geschützt sind. Erst mit zunehmendem Abstand von der Zündkammer erfolgt eine Durchmischung des Plasma-Jets mit dem Sauerstoff der Atmosphäre. Hierdurch entsteht bei einem Abstand von 40 mm ein Anteil von 0,04 % Sauerstoff oberhalb der Probe.



BIAS ID 142106

Bild 48: Verteilung von Sauerstoff im CVD-Prozess durch Zuströmen aus der Atmosphäre bei einer im Plasma aufgenommenen Leistung von 3,8 kW und einem Abstand der Zündkammer zur Probe von 40 mm

Um einen geringeren Sauerstoffanteil zu generieren, wird der Abstand der Probe zur Zündkammer sukzessive verringert. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass bei Verringerung des Abstandes von 20 mm über 10 mm auf 5 mm der Sauerstoffanteil zurück geht und ab einem Abstand von 10 mm unterhalb der geforderten Konzentration für die CVD-Synthese liegt (siehe Bild 49).

Bei einem Abstand von 5 mm zeigt die Simulation außerdem, dass die Gasströmung nicht mehr an der Probe und der Heiz-Kühleinheit vorbeiströmt, sondern durch den Bernoulli-Effekt an der Unterseite der Zündkammer entlanggeführt wird, wodurch der Sauerstoffgehalt am Rand der Probe von 0,00 % auf bis zu 0,02 % ansteigt.

Die veränderte Gasströmung, wie sie durch die CFD-Simulation vorhergesagt wird, wird experimentell beim Heranfahren der Zündkammer experimentell bestätigt. Um die Oxidation zu minimieren, wird daher der Abstand von Probe zu Zündkammer zwischen 5 mm und 10 mm eingestellt.



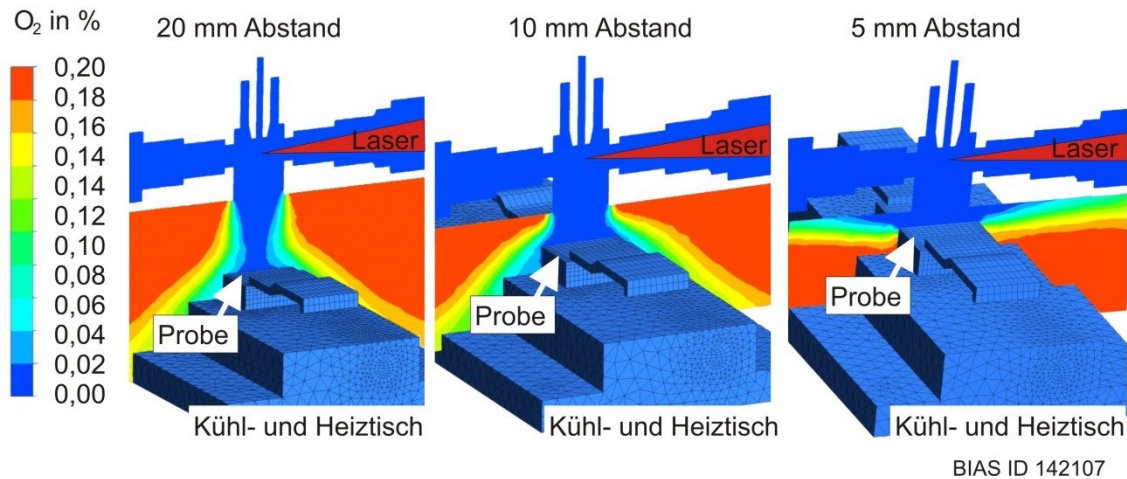


Bild 49: Darstellung der Sauerstoffkonzentration bei sukzessiver Verringerung des Abstandes der Zündkammer von der Probe von 20 mm auf 5 mm und Einsetzen des Bernoulli Effekts bei 5 mm

## 5.5 Schichten durch Laser-PVD

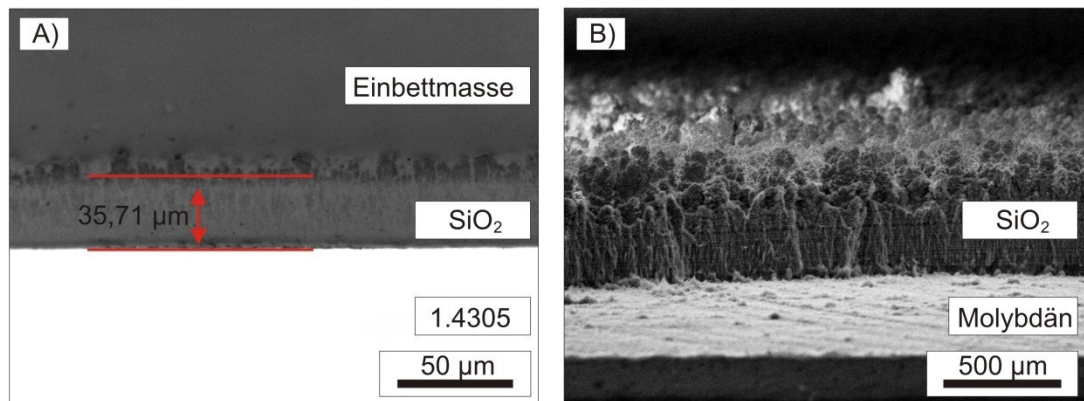
### 5.5.1 $SiO_2$ -Schichten

In den Ergebnissen zur Verdampfung der Werkstoffe in Abschnitt 5.2 wird aufgezeigt, dass bei der Verdampfung von  $SiO_2$  ein hoher Anteil an Silizium nachgewiesen werden kann. Die maximal bestimmte Verdampfungsrate von 0,4 g/min liegt um mehr als eine Größenordnung über dem Methanfluss, welcher 0,014 g/min Kohlenstoff zur Verfügung stellt.

Die Experimente zur Abscheidung von  $SiO_2$  erfolgen mit reinem Argon-Plasma (21 slm) ohne Methan und Wasserstoff. Um bei einer Laserausgangsleistung von 4,8 kW eine Beschädigung der Probe durch Temperaturen über 1570 K zu vermeiden (siehe 5.3.3) wird ein Abstand der Zündkammer zur Probe von 15 mm genutzt.

Zur Bestimmung der Aufdampfrate wird  $SiO_2$  mit einer Geschwindigkeit von 0,2 mm/s (0,37 g/min) in den Plasma-Jet eingebracht und die abgeschiedene Schichtdicke nach 2 s, 5 s, 10 s, 15 s und 20 s untersucht. Über die gesamte Oberfläche des Substrates von  $35 \cdot 25 \text{ mm}^2$  ergibt sich eine gaußförmige Schichtdickenverteilung mit einer maximalen Wachstumsrate von 3,5  $\mu\text{m/s}$  bis 16  $\mu\text{m/s}$ . Bei der Steigerung der Beschichtungsdauer auf 5 Minuten wird eine mehrere 100  $\mu\text{m}$  dicke Schicht auf Molybdän abgeschieden. Der Querschliff einer 20 s Beschichtung auf dem Stahl 1.4305 sowie die Bruchkante der 5-minütigen Beschichtung sind in Bild 50 A und B gezeigt. Die EDX-Analyse der Oberfläche ergibt eine Zusammensetzung aus 33,5 Atom % Si und 66,5 Atom % O, was der Zusammensetzung des Präkursors entspricht.

PVD-Parameter		Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0 / 0 / 21 slm
Abstand	15 mm	Vorschubgeschw.	0,2 mm/s
Präkursor	SiO <sub>2</sub>	Prozessdauer	2, 5, 10, 15, 20 s



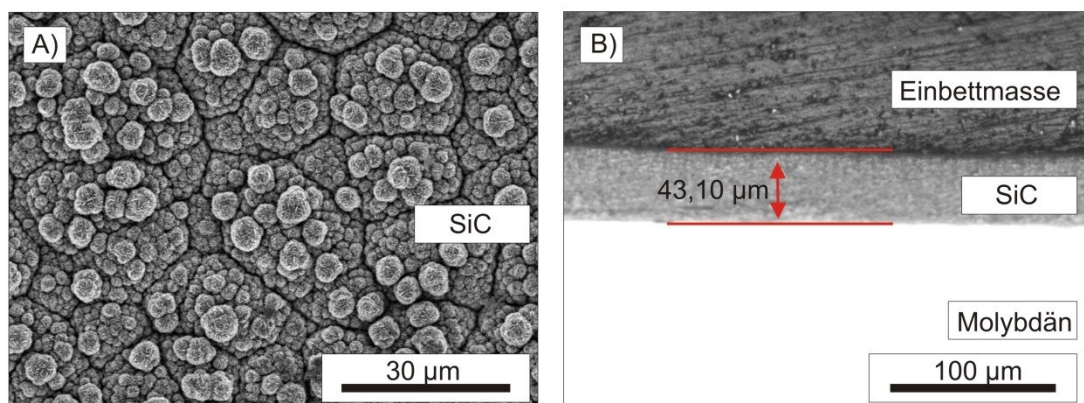
BIAS ID 142121

Bild 50: Lichtmikroskopaufnahme der (A) Oberfläche und (B) REM der Bruchkante einer 20-sekündigen und 5-minütigen Abscheidung von SiO<sub>2</sub> auf Stahl (A) und Molybdän (B)

### 5.5.2 SiC-Schichten

Um die Abscheidung von SiC durch den Einsatz von SiO<sub>2</sub> zu untersuchen, wird Methan (0,075 slm) und Wasserstoff (3 slm) dem Plasma-Jet (21 slm Argon) beigemischt und der Abstand von Zündkammer zu Substrat auf 5 mm verringert. Die Bestimmung der Abscheiderate erfolgt durch sukzessive Steigerung der Prozessdauer von 1 Minute auf 8 Minuten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mm/s (0,18 g/min) und dem anschließenden Herstellen eines Querschliffs. Bei Schichtdicken von 43,1 µm bis 644 µm ergeben sich Wachstumsraten zwischen 0,71 µm/s und 2,68 µm/s (Bild 51 A).

PVD-Parameter		Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,075 / 3 / 21 slm
Abstand	5 mm	Vorschubgeschw.	0,2 mm/s
Präkursor	SiC	Prozessdauer	1 bis 8 min.



BIAS ID 142122

Bild 51: Oberflächenstruktur (A) und Querschliff (B) der abgeschiedenen Schichten durch den Einsatz von SiO<sub>2</sub>, Methan und Wasserstoff

Die EDX-Analyse der dargestellten Struktur ergibt eine Zusammensetzung aus 56,4 Atom % C, 37,3 Atom % Si und 6,3 Atom % O. Dies zeigt, dass eine Schicht aus



SiC durch das Einbringen von SiO<sub>2</sub> möglich ist. Anstelle des gleichzeitigen Einbringens von Methan und Wasserstoff kann auch eine nachträgliche Behandlung der SiO<sub>2</sub> Schicht erfolgen. In Bild 52 A ist eine Schichtkombination aus SiO<sub>2</sub> und SiC auf Molybdän dargestellt. Die Herstellung des Mehrschichtsystems erfolgt durch eine 30 Sekunden lange Abscheidung von SiO<sub>2</sub> und eine 3 minütige Oberflächenbehandlung mit einem von Methan (0,04 slm) und Wasserstoff (4 slm) versetzten Plasma-Jet (21 slm).

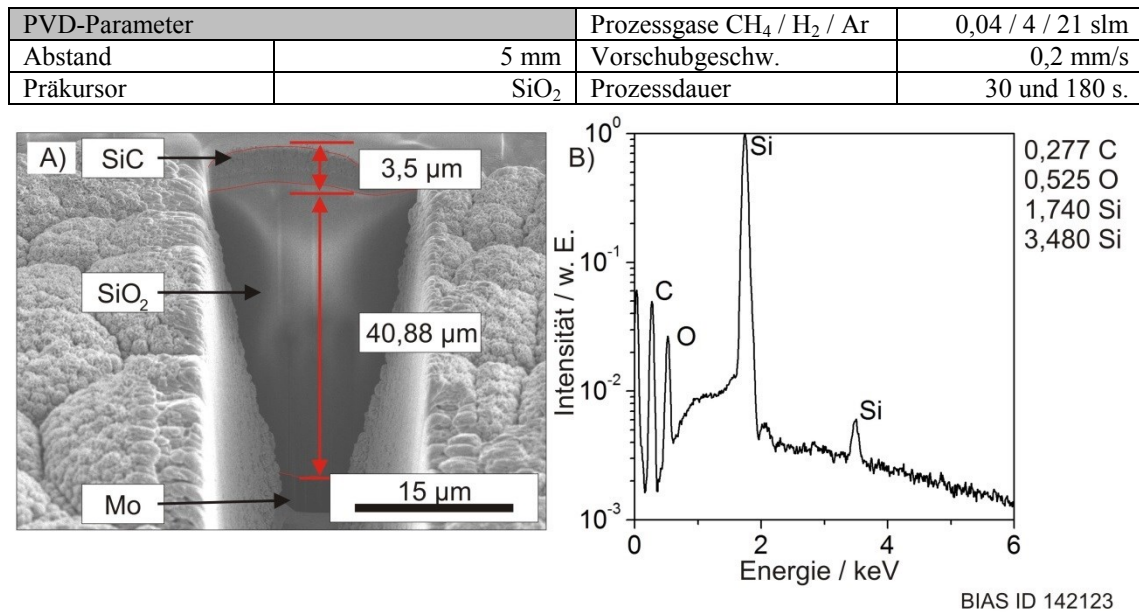


Bild 52: (A) FIB-Schnitt eines Mehrschichtsystems durch Abscheidung von SiO<sub>2</sub> auf Molybdän und anschließender Behandlung der Oberfläche durch Methan und Wasserstoff, sowie die EDX-Analyse (B) der Oberfläche

Durch die EDX-Analyse des FIB-Schnittes wird gezeigt, dass die 43 µm oberhalb des Molybdän-Substrates aus SiO<sub>2</sub> bestehen und die 3 µm bis 4 µm dicke abschließende Oberfläche einer Konzentration entspricht, wie sie bei der gleichzeitigen Verwendung von SiO<sub>2</sub>, Methan und Wasserstoff erreicht wird. Die Intensitätsverteilung der EDX-Messung in Bild 52 B entspricht hierbei der Oberflächenanalyse.

## 5.6 Oxidation der Oberfläche

Aus den CFD-Simulationen in Abschnitt 5.4.3 ist bekannt, dass bei Abständen von über 20 mm Sauerstoff aus der Atmosphäre in den Plasma-Jet eindringt. Dies wird genutzt um innerhalb von 20 Sekunden bei einem Abstand von 45 mm und einer Oberflächentemperatur von 870 K eine durchgängige Oxidschicht auf einem Molybdän-Substrat (25 · 35 · 1 mm<sup>3</sup>) mit einem reinen Argon Plasma-Jet (21 slm) zu bilden. Die 8 µm bis 12 µm dicke Oxidschicht ist mit einem FIB-Schnitt durch eine REM-Aufnahme in Bild 53 A dargestellt. Die Elementanalyse der Oberfläche ergibt einen Anteil von 80,65 Atom % Sauerstoff, 16,92 Atom % Molybdän und einen geringen Anteil an

Kohlenstoff. Die Identifikation der  $\text{MoO}_3$  Molekülbindung erfolgt durch die eindeutige Verteilung der Intensitätsmaxima im Raman-Spektrum in Bild 53 B und den Abgleich mit der RRUFF Datenbank [Win11].

PVD-Parameter		Prozessgase $\text{CH}_4 / \text{H}_2 / \text{Ar}$	0 / 0 / 21 slm
Abstand	45 mm	Vorschubgeschw.	0
Präkursor	$\text{SiO}_2$	Prozessdauer	20 s.

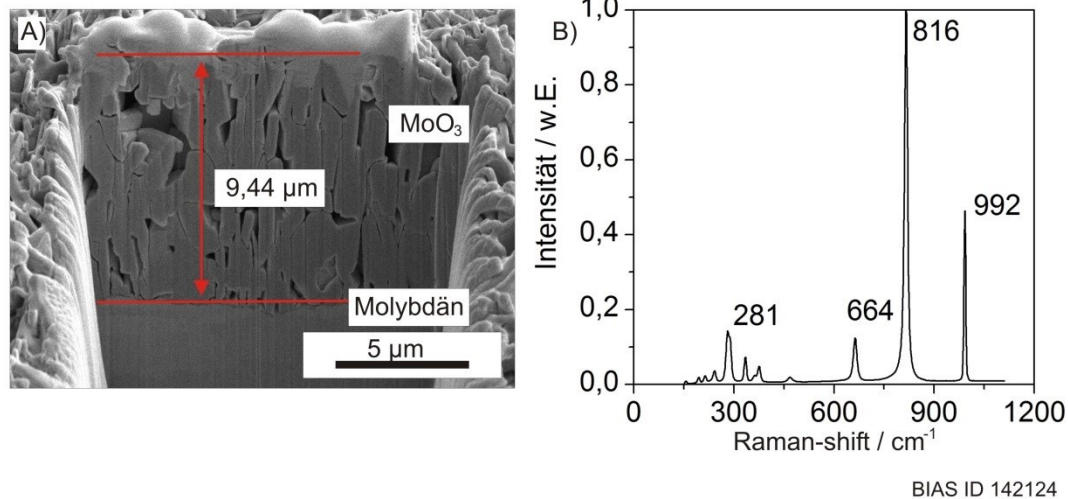


Bild 53: FIB-Schnitt (A) und Raman-Spektroskopie (B) einer Molybdänoxidschicht, welche durch kurzzeitiges Behandeln der Oberfläche mit dem Plasma-Jet hergestellt wird

## 5.7 Diamantschichten

### 5.7.1 Charakterisierung der Diamantschichten

Die Herstellung von Diamantschichten erfolgt mit 1,5 slm bis 2 slm Wasserstoff, 0,015 slm bis 0,02 slm Methan und 20 slm bis 34 slm Argon. Bei einem Abstand von 5 mm bis 10 mm von der Zündkammer zur Substratoberseite erfolgt eine Beschichtung durch Regelung der Temperatur der Substratunterseite auf 1150 K. Der Laserstrahl wird senkrecht zur Gasströmung in die Zündkammer eingestrahlt und verlässt sie in Richtung des Absorbers. Da der Strahlengang mit Argon geflutet wird und dieses Gas in die Zündkammer gelangt, hat der Plasma-Jet eine leicht vom Kreisrunden abweichende Symmetrie. In Kombination mit der unterschiedlichen Kantenlänge der Probe resultiert eine ovale Diamantschicht, wie sie in Bild 54 A mittels eines Lichtmikroskops aufgenommen wurde.

Von der Mitte in Richtung des Randes der Diamantschicht verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, bis die Diamanten keine geschlossene Schicht mehr bilden. In dem eingezeichneten Übergangsbereich ist keine geschlossene Diamantschicht mehr vorhanden. Stattdessen finden sich einzelne Diamanten, deren Häufigkeit und Größe zum Rand hin abnehmen. Die Kristallstruktur der geschlossenen Schicht in der Mitte der Probe ist über die Lasermikroskop-Aufnahme in Bild 54 B deutlich zu

erkennen. Die Kristallstruktur ist in diesem Bereich vorwiegend kubisch geprägt, was einem Wachstumsparameter  $\alpha$  (Abschnitt 2.3.2) von 1,04 entspricht. Im Bereich der homogenen Beschichtung liegt die durchschnittliche Kristallgröße zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ . Die Kristallstruktur, wie sie in Bild 54 B zu sehen ist, entspricht hierbei einem Wachstumsparameter  $\alpha$  zwischen von 1,4 und 2,0.

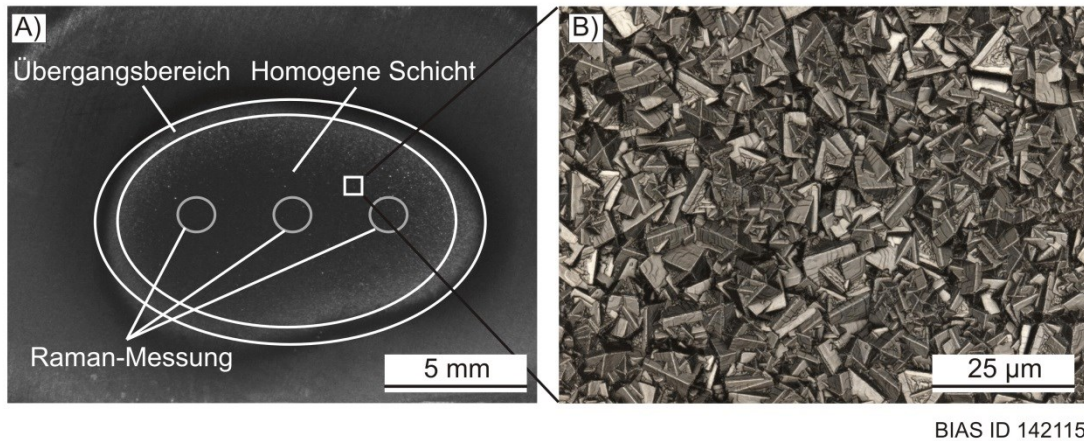


Bild 54: Lichtmikroskop-Aufnahme (A) und Lasermikroskop-Bild (B) einer mittels Laser-CVD-Synthese hergestellten ovalen Diamantschicht auf einem 1 mm dicken Molybdänblech mit 25 slm Argon, 1,5 slm  $\text{H}_2$  und 0,015 slm  $\text{CH}_4$  [Sch12]

Die Größe der Kristalle ist über das Kreisschnittverfahren (siehe 4.9.2) beispielhaft in Bild 55 A für den Bereich in der Übergangszone dargestellt. Im Bild sind die Anzahl der Kristalle, welche die Kreisschnitte schneiden, benannt und ihre Durchmesser bestimmt.

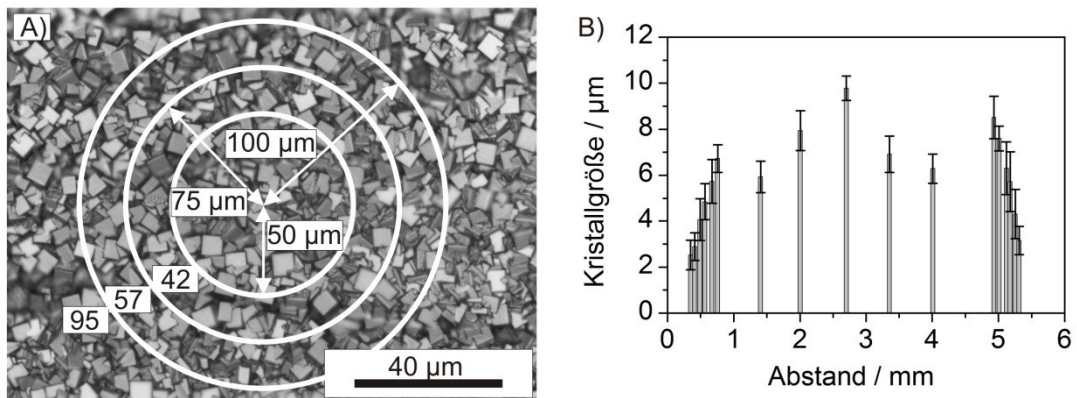
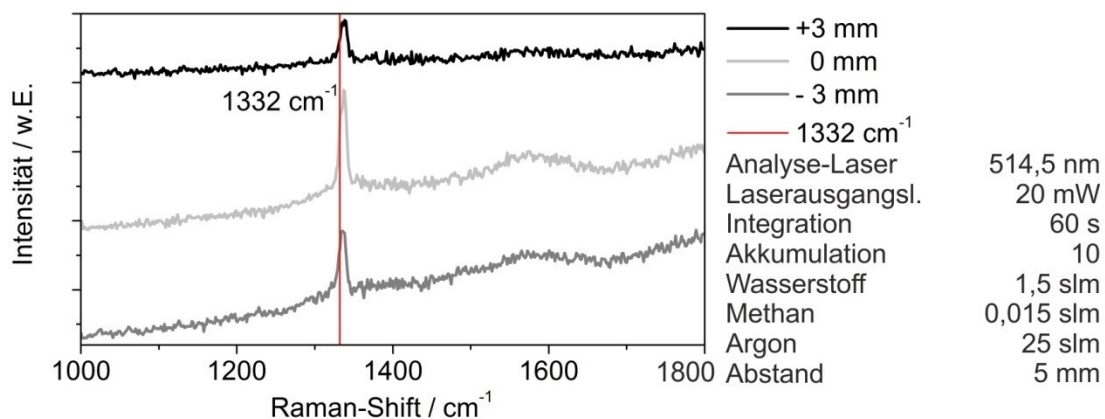


Bild 55: (A) Anwendung des Kreisschnittverfahrens zur lokalen Ermittlung der Kristallgrößen und (B) der ermittelte Verlauf der Kristallgrößen entlang der Nebenachse der beschichteten Fläche mit 24 slm Argon, 2,0 slm  $\text{H}_2$  und 0,02 slm  $\text{CH}_4$

Den Verlauf der hierdurch ermittelten Kristallgrößen entlang der Nebenachse der elliptischen Beschichtung kann man in Bild 55 B erkennen. In der 300  $\mu\text{m}$  bis 800  $\mu\text{m}$  breiten Übergangszone wachsen die Kristalle von 2  $\mu\text{m}$  auf eine durchschnittliche

Größe von bis zu  $7\text{ }\mu\text{m}$  an und behalten diese Größe im Bereich der homogenen Schicht.

Die Ergebnisse der Raman-Messungen, welche in  $3\text{ mm}$  Abstand entlang der Hauptachse durchgeführt wurden, sind in Bild 56 zusammengefasst. Bei allen Messungen ist das Intensitätsmaximum der ersten Ordnung einer Raman-Aktivität ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) des hochsymmetrischen Punktes  $\Gamma_{25}$  (siehe Abschnitt 2.1.2) um  $2\text{ cm}^{-1}$  bis  $4\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Dies kann entweder auf die Eigenspannungen in den polykristallinen Schichten zurückgeführt werden [Fer00] oder auf die maximale Auflösung des Messsystems von  $1,6\text{ cm}^{-1}$ . Die Hintergrundstrahlung nimmt von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  kontinuierlich zu. Dies begründet sich in der durch Wasserstoff verursachten Photolumineszenz, dessen Maximum bei  $4739\text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde. Die Zunahme der Intensität zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  deutet an, dass die Diamantschicht einen leichten Anteil an Graphit enthält. Die unterschiedliche Ausprägung in den drei gezeigten Spektren entspricht der systematischen Streuung, welche sich auch bei benachbarten Messpunkten zeigt. Zusammen mit der optischen Betrachtung der Oberfläche zeigt die Raman-Spektroskopie, dass die Struktur einer homogenen Diamantschicht entspricht.



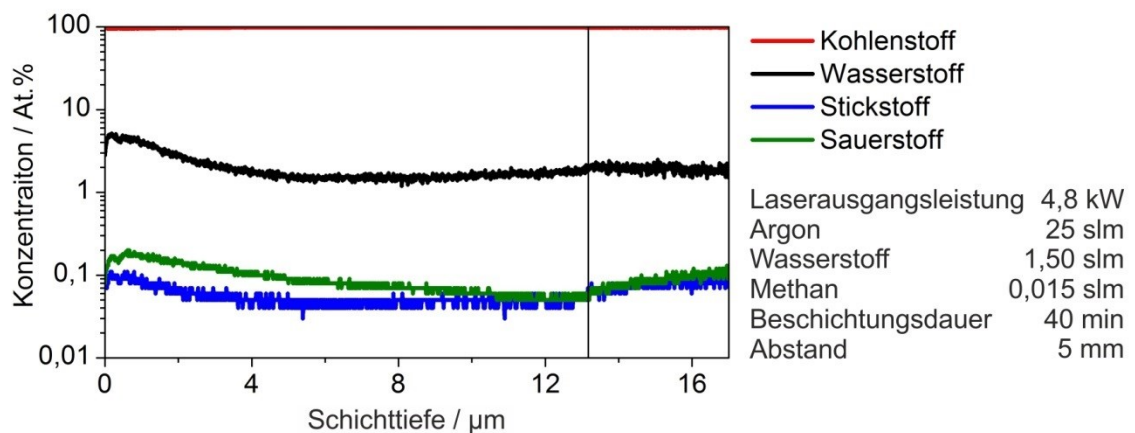
BIAS ID 142117

Bild 56: Raman-Messungen der homogenen Diamantschicht in Bild 54 A mit einem Abstand von  $\pm 3\text{ mm}$  vom Mittelpunkt der Schicht [Sch12]

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 erläutert, ist das Ergebnis einer Elementanalyse von dem verwendeten Analyseverfahren abhängig. Die größte Übereinstimmung der Zusammensetzung einer kristallinen CVD-Diamantschicht, wie es beispielsweise in der VDI-Norm 2028 [Bar05] angegeben wird, ergibt sich durch die Sekundärionen-Massenspektrometrie. Aus den Messkurven für positive und negative Ionen, wie sie beispielhaft in Bild 57 und Bild 58 dargestellt sind, ergeben sich Konzentrationen von 91,8 % bis 96,3 % Kohlenstoff, 1,4 % bis 4,7 % Wasserstoff, 0,04 % bis 0,1 % Stickstoff und 0,07 % bis 0,1 % Sauerstoff.

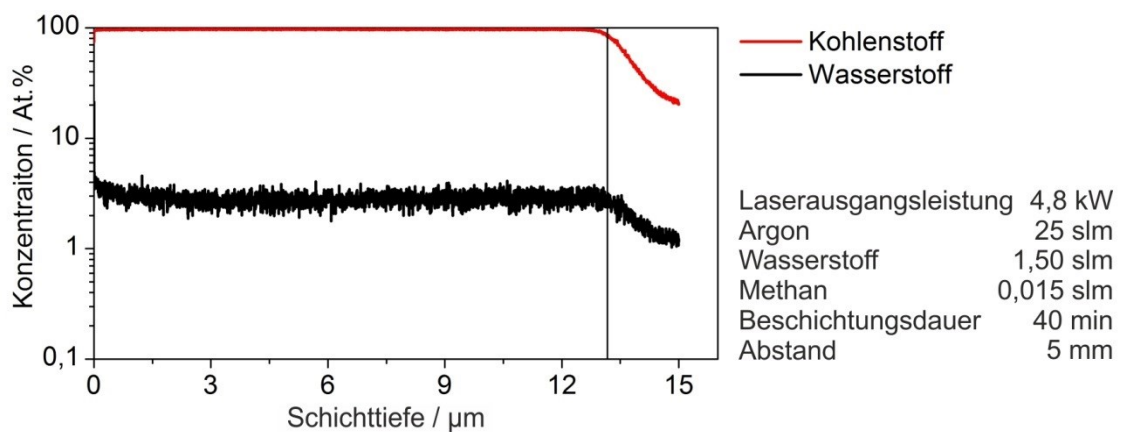


Die beiden dargestellten Messungen erfolgten an einer einzigen Probe, bei welcher die Beschichtungsdauer auf 40 Minuten erweitert wurde. Unter Annahme einer homogenen Schichtverteilung können die Unterschiede in der Zusammensetzung daher nur auf systembedingte Schwankungen zurückgeführt werden. Am Übergang von Beschichtung zu Substrat ist mit einem diskreten Wechsel der Elemente von Kohlenstoff zu Molybdän zu rechnen. Wie in Bild 58 deutlich zu erkennen, ergibt sich durch die SIMS-Messung jedoch ein kontinuierlicher Rückgang des Kohlenstoffgehalts ab einer Tiefe von 13,1  $\mu\text{m}$ . Dies entspricht nicht der Realität und kann auf das kraterförmige Abtragen der Schicht zurückgeführt werden, wie es auch aus GDOES-Messungen bekannt ist.



BIAS ID 142118

Bild 57: SIMS-Messung mit negativen Ionen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Diamantschicht [Sch12]



BIAS ID 142119

Bild 58: SIMS-Messung mit positiven Ionen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Diamantschicht [Sch12]

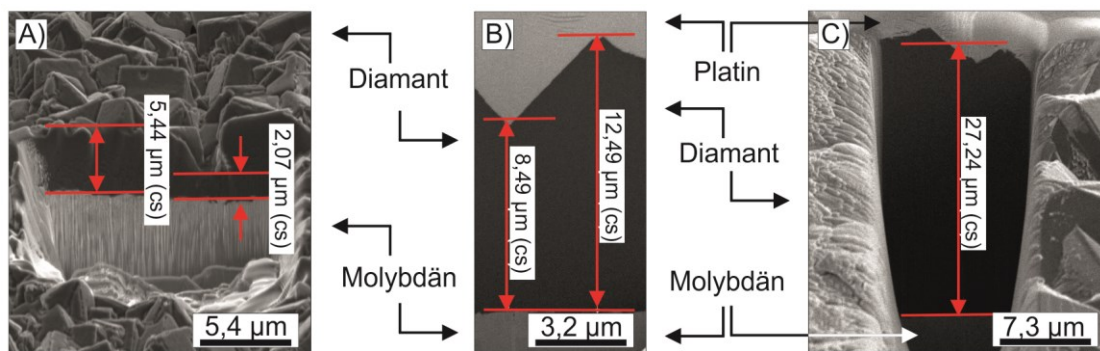
Der Verlauf der Konzentrationen ist in den Messkurven leicht unterschiedlich. Die Messung mit den negativen Ionen zeigt an der Oberfläche der Schicht einen Anteil von über 4 % Wasserstoff, welcher auf unter 1,4 % bei einer Tiefe von 6  $\mu\text{m}$  abfällt. Die

Messung mit positiven Ionen zeigt hingegen bereits ab einer Tiefe von  $0,5\ \mu\text{m}$  einen konstanten Anteil von 3 %.

Aufgrund des möglichen Einflusses der Atmosphäre ist die Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff von besonderem Interesse. Die Messung mit negativen Ionen zeigt bei Vernachlässigung der oberflächennahen Messung, dass die Schichten weniger als 0,1 % der beiden Elemente enthalten.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt durch Zertrennen der Diamantschicht mittels FIB und einem anschließenden Visualisieren der Oberfläche durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM). In Bild 59 sind drei beispielhafte Schichtdickenanalysen für die Prozesszeiten 20 Minuten (A), 30 Minuten (B) und 60 Minuten (C) zusammengefasst. Um das Profil der Schnittkante betrachten zu können, erfolgt die REM-Messung unter verschiedenen Winkeln. Die eingezeichneten Schichtdicken sind um den eingestellten Winkel korrigiert (cs). Vor der Behandlung mittels FIB wurden die Diamantschichten in den Bildern B und C mit einer Platinschicht versehen, um beim Zerschneiden die Oberflächentopographie beibehalten zu können.

In Bild A ist die minimale Dicke der Diamantschicht dargestellt, wie sie nach einer 20 minütigen Beschichtung beobachtet werden kann. Bei einer Verkürzung der Beschichtungsdauer bildet sich keine geschlossene Schicht, da das Wachstum von einzelnen Keimen ausgeht, welche über die Oberfläche verteilt sind. Zu Beginn der Schichtbildung entsteht hierdurch eine hohe Oberflächenrauheit wie es in Bild A zu sehen ist.



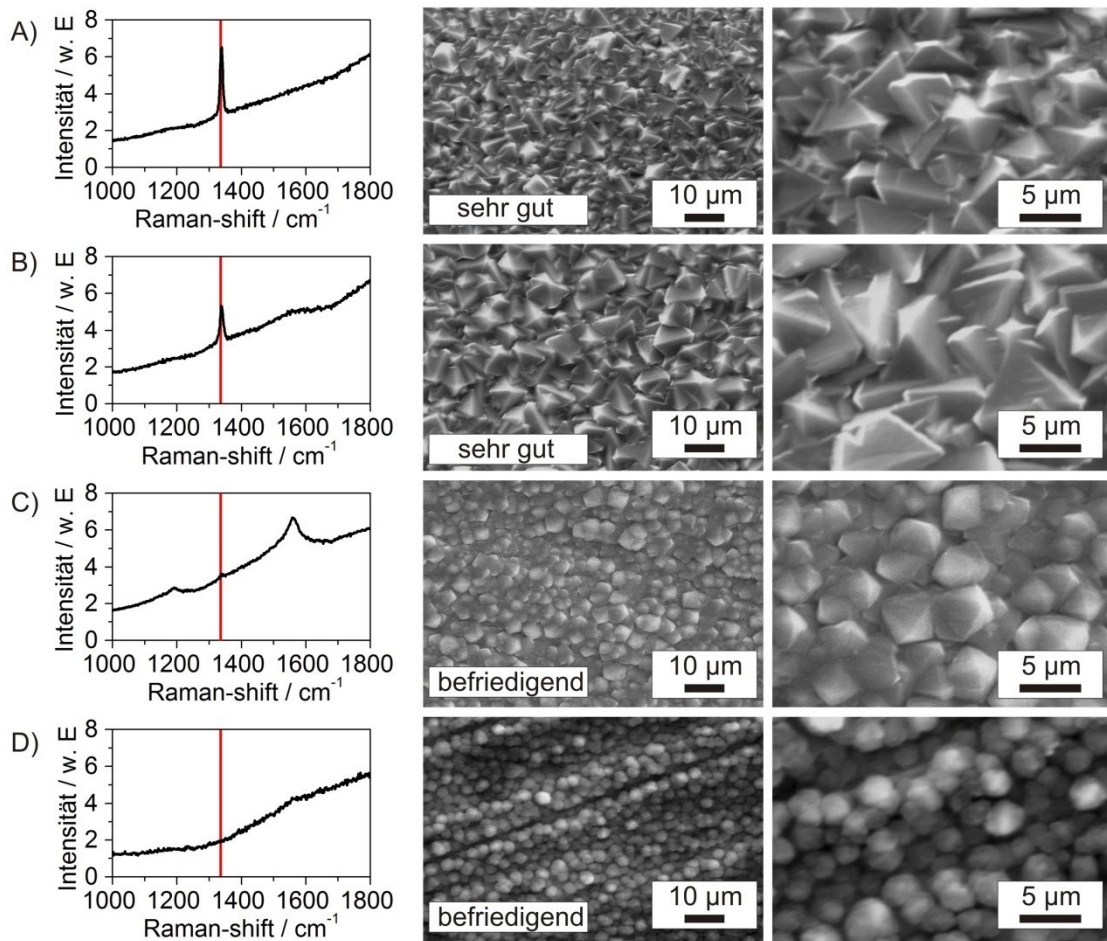
BIAS ID 142120

Bild 59: Analyse verschiedener Schichtdicken mit 24 slm Argon, 2,0 slm  $\text{H}_2$  und 0,02 slm  $\text{CH}_4$  und einem Abstand von 5 mm bei den Beschichtungszeiten von 20 Minuten (A), 30 Minuten (B) und 60 Minuten (C) durch Zerschneiden der Probe mittels FIB und anschließender Abbildung der Schnittkante durch REM

Mit steigender Prozessdauer steigt die Dicke der Schicht bei gleichbleibender Oberflächenstruktur an. Die lineare Wachstumsrate, welche sich aus der Schichtdicke pro Zeit ergibt, steigt bei der Verlängerung der Prozessdauer von 20 Minuten, 30 Minuten und 60 Minuten auf  $15\ \mu\text{m/h}$ ,  $20\ \mu\text{m/h}$  und  $27\ \mu\text{m/h}$  an. Dies wird auf den Einfluss der Keimbildung zurückgeführt, welche zu Beginn des Wachstumsprozesses einsetzt.

### 5.7.2 Qualitätskriterium

Die Beurteilung der Schichten erfolgt nach drei Kriterien mit Noten von 1 bis 4. Wenn alle drei Kriterien erfüllt sind, wird die Note 1 vergeben. Mit jedem Kriterium, das nicht erfüllt wird, erfolgt ein Notenabzug. Die Bewertungskriterien sind: eine geschlossene Schicht; eine deutlich erkennbare Kristallstruktur; eine deutliche Raman-Aktivität bei  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Die ersten beiden Kriterien können mit einem Lichtmikroskop oder Elektronenmikroskop beurteilt werden.



BIAS ID 142367

Bild 60: Beurteilung der Diamantschichten nach der Raman-Aktivität und der Kristallstruktur. Um Vergleichsproben zu erzeugen wird Stickstoff dem CVD-Prozess beigemischt, um die Qualität der Schichten zu verringern. Der Stickstoffgehalt beträgt: (A) 0,0 slm; (B) 0,02 slm; (C) 0,04 slm und 0,06 slm (D)

Die Raman-Aktivität wird wie in den Abschnitten 2.1.2 und 4.9.2 beschrieben mit einem Raman-Spektrometer aufgenommen und beurteilt. Um Vergleichsproben zu erzeugen wird Stickstoff dem CVD-Prozess beigemischt, um die Qualität der Schichten zu verringern. In Bild 60 sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen mit zwei Vergrößerungen, sowie das Raman-Spektrum für Diamantschichten mit unterschiedlichem

Stickstoffgehalt in dem Plasma-Jet zusammengefasst. Bei 28 slm Argon, 4,0 slm Wasserstoff, 0,04 slm Methan, einer Laserausgangsleistung von 5,56 kW und einem Abstand von 5 mm erfolgt die Zugabe von (A) 0,0 slm; (B) 0,02 slm; (C) 0,04 slm und 0,06 slm (D) Stickstoff. Die Diamantschichten A und B weisen eine deutliche Raman-Aktivität bei einer geschlossenen kristallinen Schicht auf, weshalb sie die Note sehr gut erhalten. Bei gesteigerter Zugabe von Stickstoff geht der Kristallcharakter und die Raman-Aktivität zurück und einzig das Kriterium einer geschlossenen Schicht bleibt erfüllt.

### 5.7.3 Vergleich tribologischer Eigenschaften

Die Untersuchungen zum Verschleiß werden mit einem Ball-on-Plate-Test durchgeführt. Als Gegenkörper wird eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel mit einem Durchmesser von 10 mm auf der Diamantbeschichtung über eine Strecke von 10 mm und einer Anpresskraft von 10 N oszilliert. Wie in Abschnitt 4.10 beschrieben, wird der Verschleiß der beiden Reibkörper durch Lasermikroskop-Aufnahmen bestimmt. In Bild 61 sind die Verschleißmessungen an einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel und einer Diamantschicht (Note 1) nach einem Ball-on-Plate-Test mit einer Beanspruchungsdauer von 24 h dargestellt. Der Flächen-scan an der Kugelkalotte zeigt (rote Linie), dass die Kugeloberfläche plan abgeschliffen wird, und das Verschleißvolumen durch den Blau dargestellten Bereich approximiert werden kann. Anstelle eines Abtrags der Schicht wird ohne Reinigung der Oberfläche ein pulverförmiger Abrieb auf der Diamantschicht beobachtet. EDX-Messungen des Pulvers zeigen hierbei, dass der Abrieb aus den Bestandteilen der Kugel besteht.

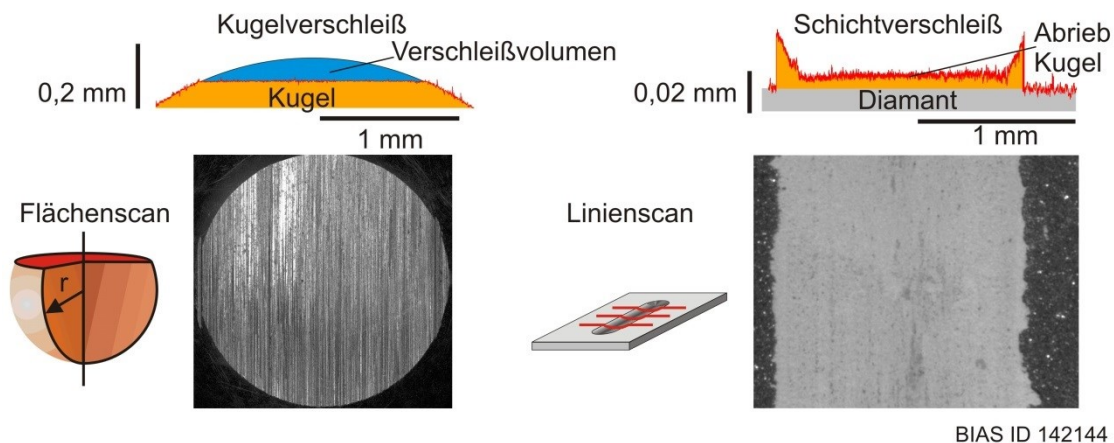


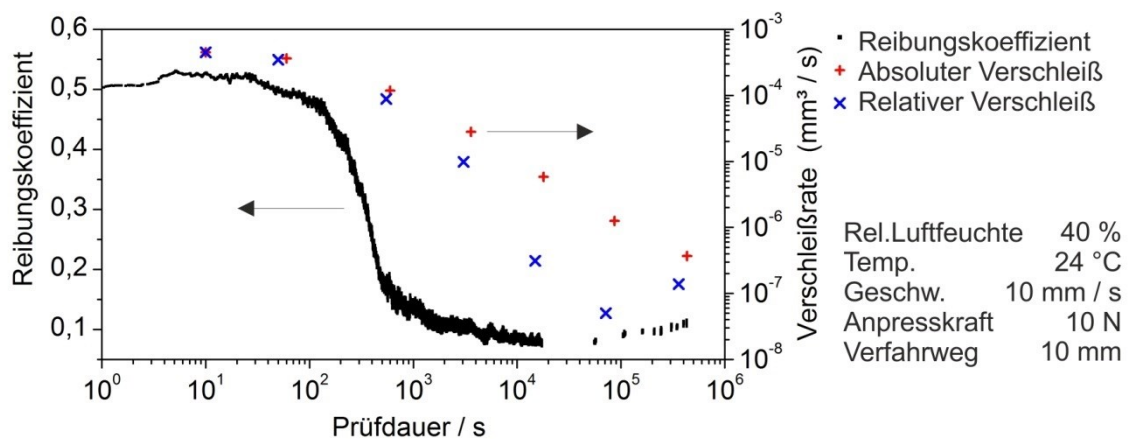
Bild 61: Lasermikroskop-Aufnahmen nach Durchführung des Ball-on-Plate-Testes an der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel und der CVD-Diamantbeschichtung

Um das Verschleißverhalten bei Zunahme der Prüfdauer untersuchen zu können, wird bei 7 identischen Versuchen die Prüfdauer sukzessive von 10 s auf 120 h gesteigert und anschließend das Verschleißvolumen bestimmt. Für jede Prüfung kommt hierbei eine neue  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel und Diamantschicht (Note 1) zum Einsatz. Der aufgenommene zeitliche Verlauf des Reibungskoeffizienten entspricht hierbei immer dem Schema, wie



es in Bild 62 dargestellt ist (schwarze Punkte). Innerhalb der ersten 600 s ist eine Abnahme des Reibungskoeffizienten von 0,5 auf 0,1 zu beobachten, welcher auch nach einer Prüfdauer von 120 h keine weitere signifikante Änderung aufweist.

Die „absolute“ Verschleißrate der Kugeln ist als rotes Kreuz gegenüber dem Reibungskoeffizienten aufgetragen. Die „absolute“ Verschleißrate berechnet sich hierbei durch Division des gemessenen Verschleißvolumens durch die Prüfdauer. Im Gegensatz zum Reibungskoeffizienten, welcher innerhalb der ersten 600 s um einen Faktor 5 zurückgeht, verringert sich die Verschleißrate kontinuierlich um bis zu 4 Größenordnungen bei der Verlängerung der Prüfdauer. Die „relative“ Verschleißrate wird zwischen zwei aufeinanderfolgenden Versuchen ermittelt. Sie berechnet sich durch Division der Differenz der aufeinander folgenden „absoluten“ Verschleißvolumen und Prüfdauern. Im Gegensatz zur „absoluten“ Verschleißrate ist ab einer Prüfdauer von 24 h ein Anstieg der „relativen“ Verschleißrate von  $5 \cdot 10^{-8}$  auf  $1,37 \cdot 10^{-7}$  zu beobachten.

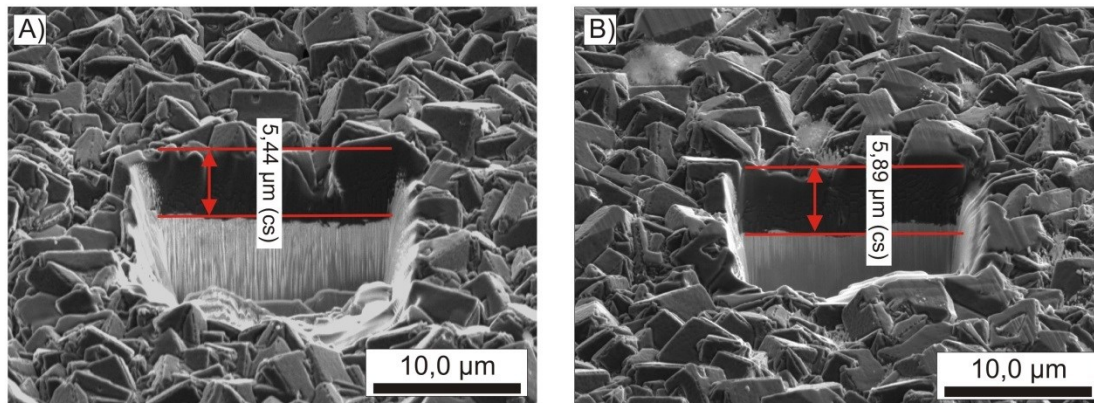


BIAS ID 142146

Bild 62: Veränderung der Verschleißrate und des Reibungskoeffizienten mit steigender Prüfdauer des Ball-on-Plate-Testes von 10 s auf 120 h

Um die Möglichkeit des Verschleißes der Diamantschicht genauer untersuchen zu können, werden Schichtdickenanalysen auf und neben der Prüfstrecke durchgeführt. Der Abrieb der Kugel wird durch ein in Aceton getränktes Papiertuch entfernt. Die Schichtdickenanalyse erfolgt durch einen FIB-Schnitt und eine REM-Aufnahme, wie es in Bild 63 dargestellt ist. Außer einer leichten Verunreinigung durch nicht entferntes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kann hierbei kein Unterschied in Struktur und Schichtdicke festgestellt werden.

Da CVD-Diamantschichten besonders im Bereich der nachhaltigen Fertigung vorhandene Werkstoffe ersetzen sollen, wird die Anwendbarkeit der aufgewachsenen Diamantschichten durch den Vergleich mit Werkstoffen durchgeführt, welche beispielsweise in der trockenen Umformung zum Einsatz kommen. Hierfür werden Ball-on-Plate-Tests an 6 verschiedenen Werkstoffen mit unterschiedlichen Behandlungszustände durchgeführt [Sch14a].



BIAS ID 142145

Bild 63: REM-Aufnahmen eines FIB-Schnittes durch die Diamantschicht nach einer Reinigung der Probe, an der Tribometer-Prüfstrecke (B) und an einer angrenzenden Stelle (A)

Der Vergleich der unterschiedlichen Werkstoffe erfolgt Anhand einer Eignungszahl, welche den Eigenschaften im Tribosystem eine Wertung zuweist. Hierfür werden zuerst die quantitative Messgrößen des Verschleißvolumens der Werkstoffe und der Kugeln, sowie der durchschnittliche Reibungskoeffizient bestimmt. Anschließend werden die Werkstoffe entsprechend eines Paretdiagramms nach steigenden Messgrößen sortiert und die Nummer von 1 bis 10 der Reihenfolge entsprechend zugewiesen. Hierbei entspricht 1 dem geringsten Verschleiß der Kugel und des Werkstoffes und dem geringsten Reibungskoeffizienten. Durch Multiplikation der drei Platzierungen ergibt sich eine Eignungszahl, nach der die Werkstoffe beurteilt werden können (Siehe Anhang B). In Bild 64 sind die ermittelten Eignungszahlen für die verwendeten Werkstoffe zusammengefasst. Zusätzlich zur Werkstoffbezeichnung erfolgt die Angabe des Fertigungsverfahrens oder einer entscheidenden Wärmebehandlung.

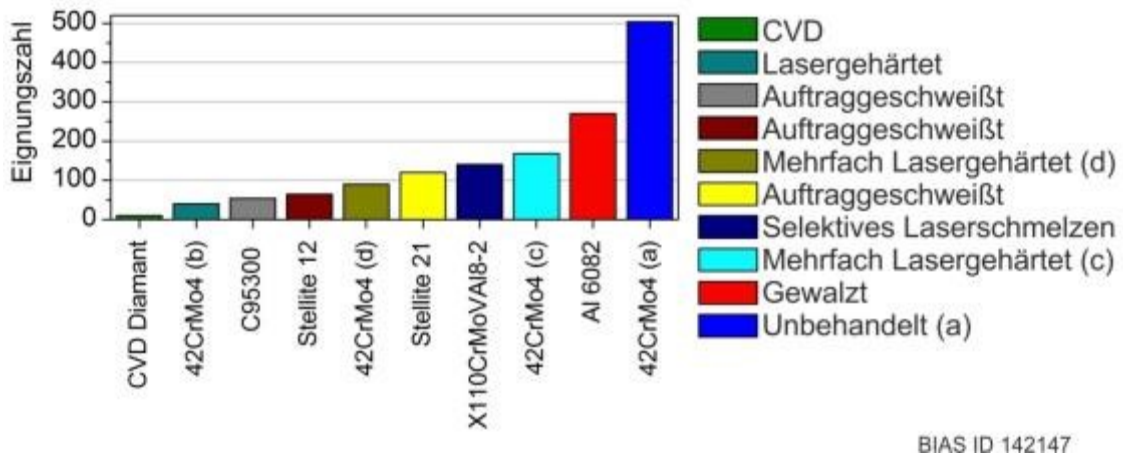


Bild 64: Qualitative Wertung verschiedener Werkstoffe nach einer Eignungszahl, welche den Verschleiß beim Ball-on-Plate-Test und den Reibungskoeffizienten berücksichtigt [Sch14a]. Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

## 5.8 Modifizierte Diamantschichten

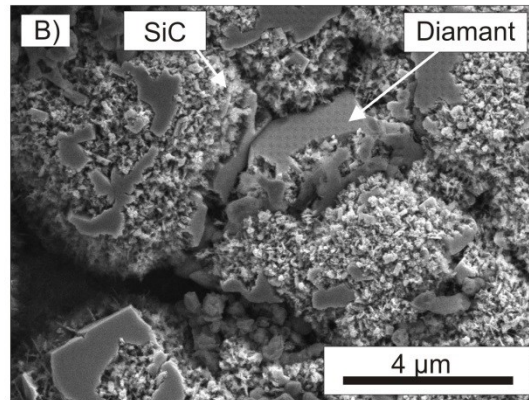
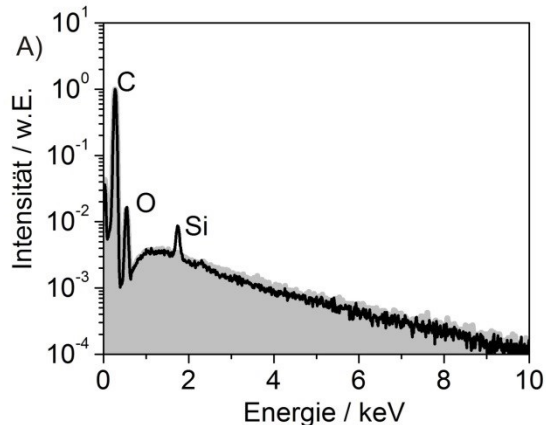
### 5.8.1 Einbringen von Silizium

Das Einbringen von Fremdstoffen in die Diamantschicht erfolgt über die Zufuhr des Präkursors während der CVD-Synthese. In den Versuchen zur Beimengung von Silizium in Diamant wird mit 0,4 mm/min (0,007 g/min) eine Vorschubgeschwindigkeit verwendet, die wesentlich geringer ist als die maximale Vorschubgeschwindigkeit 24 mm/min (0,45 g/min), welche zur Ermittlung der Verdampfungsrate in Abschnitt 5.2 zur Anwendung kam. Dies hat zur Folge, dass die Verdampfungsrate nicht ausreichend durch eine Gewichtsänderung bestimmt werden kann und stattdessen die Zusammensetzung des Plasma-Jets durch das optische Spektrum ermittelt werden muss. Die Zufuhrgeschwindigkeit wird hierbei an das Verhältnis der Intensitäten der Emissionslinien angepasst. Die Prozessparameter sind 20 slm Argon, 2,0 slm Wasserstoff, 0,02 slm Methan, 4,15 kW Laserausgangsleistung, 5 mm Abstand und eine Proben temperatur von 1150 K.

In Bild 65 A werden die EDX-Spektren von einer reinen Diamantschicht und einer durch SiO<sub>2</sub> modifizierten Diamantschicht miteinander verglichen. Da die beiden Messkurven fast vollständig übereinander liegen, wird die mit Silizium modifizierte Schicht als schwarze Linie über der als grauer Fläche abgebildeten Diamantschicht aufgetragen. Ohne Beschränkung auf einzelne Elemente erlaubt die EDX-Analyse die Bestimmung von Kohlenstoff und Sauerstoff in den beiden Schichten. Nur der auf Silizium zurückgeführte Ausschlag bei 1,74 keV gibt einen Hinweis auf die unterschiedliche Zusammensetzung durch den Einsatz des Präkursors.

Bei Steigerung des Anteils an  $\text{SiO}_2$  durch Erhöhen der Zufuhrgeschwindigkeit auf 0,57 mm/min (0,01 g/min) in dem Plasma-Jet wird das Diamantwachstum durch das verstärkte Abscheiden einer Silizium-Kohlenstoffverbindung unterdrückt, wie in Bild 65 B deutlich wird.

CVD-PVD-Parameter		Prozessgase $\text{CH}_4 / \text{H}_2 / \text{Ar}$	0,02 / 2 / 20 slm
Abstand	5 mm	Vorschubgeschw.	0,4 – 0,57 mm/min
Präkursor	$\text{SiO}_2$	Prozessdauer	20 bis 120 min



BIAS ID 142363

Bild 65: (A) EDX-Analyse der mittels  $\text{SiO}_2$  modifizierten Diamantschicht (schwarz) und einer einfachen Diamantschicht (grau) [Sch14b] (B) sowie die Unterbrechung des Diamantwachstums bei zu hohem Einsatz des Präkursors

Mit Hilfe der WDX-Analyse wird die quantitative Bestimmung des Anteils dieser Elemente durchgeführt. Es ergeben sich die Anteile von 0,27 Atom % bis 1,52 Atom % Silizium, 0,28 Atom % bis 3,07 Atom % Sauerstoff und 95,86 Atom % bis 99,44 Atom % Kohlenstoff.

### 5.8.2 Einbringen von Aluminium

Wie im vorangegangenen Abschnitt erfolgt das Einbringen von Aluminium in die Diamantschicht durch Zufuhr des Präkursors  $\text{Al}_2\text{O}_3$  während der CVD-Synthese. Im Gegensatz zu den siliziumhaltigen Präkursoren weist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur eine Verdampfungsrate von 0,007 g/min auf (siehe 5.2.1), weshalb der Präkursor mit der Stirnseite ins Zentrum des Plasma-Jets gefahren wird und kein kontinuierlicher Vorschub erfolgt. Mit den Prozessparametern: 20 slm Argon, 2,0 slm Wasserstoff, 0,02 slm Methan, 4,15 kW Laserausgangsleistung, 5 mm Abstand und einer Proben temperatur von 1150 K wird eine Aluminium-modifizierte Diamantschicht auf Molybdän aufgewachsen. Die Oberfläche der Diamantschicht ist in Bild 66 A dargestellt. Außerhalb der Diamantschicht kann außerdem das Abscheiden von Aluminium beobachtet werden.

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt durch EDX und WDX-Analysen. Durch die Linienidentifikation in Bild 66 B können die Bestandteile Kohlenstoff, Sauerstoff und Aluminium bestimmt werden. Die

quantitative Bestimmung des Anteils erfolgt durch WDX an drei Punkten der Schicht. Hierbei ergibt sich eine Zusammensetzung aus 0,028 Atom % bis 0,42 Atom % Aluminium, 0,89 Atom % bis 0,93 Atom % Sauerstoff und 98,69 Atom % bis 98,78 Atom % Kohlenstoff. Im Vergleich mit den in Abschnitt 5.8.1 ermittelten Bestandteilen der Diamantschicht bedeutet dies einen Rückgang des Sauerstoffgehalts von 2 Atom %.

CVD-PVD-Parameter		Prozessgase $\text{CH}_4 / \text{H}_2 / \text{Ar}$	0,02 / 2 / 20 slm
Abstand	5 mm	Vorschubgeschw.	0,004 mm/s
Präkursor	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Prozessdauer	30 min

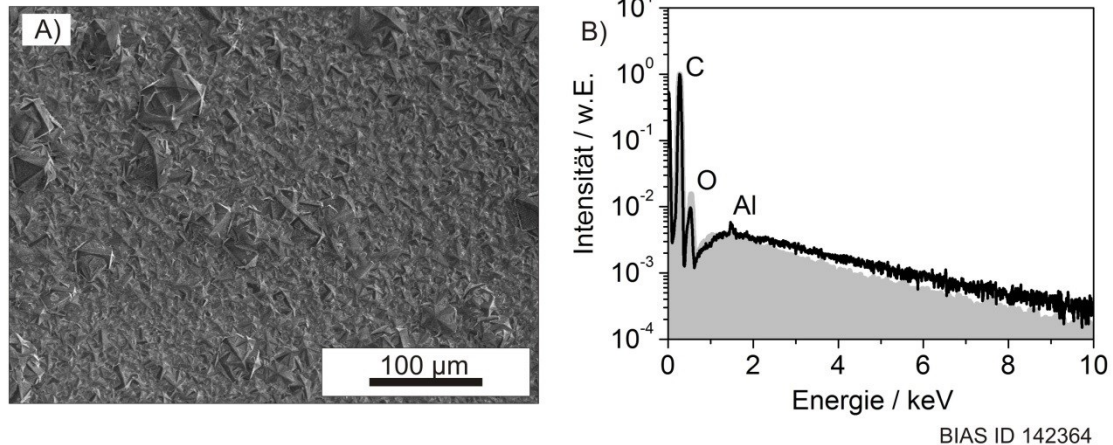


Bild 66: (A) Auf Molybdän aufgewachsene Diamantschicht bei dessen Synthese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Plasma-Jet eingebracht wurde (B) EDX-Analyse der mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifizierten Diamantschicht (schwarz) und einer einfachen Diamantschicht (grau) [Sch14b]

## 5.9 Schichtsysteme mit Diamant

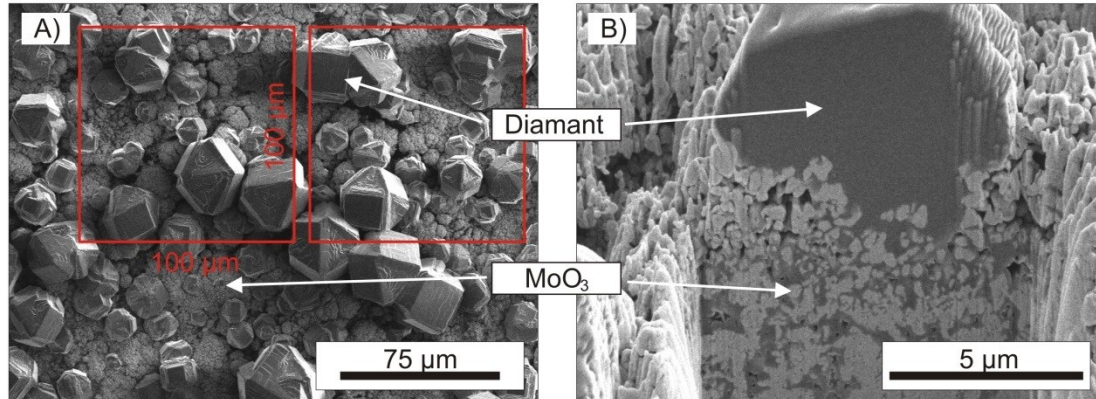
### 5.9.1 Molybdän / Molybdänoxid / Diamant

Wie in Abschnitt 5.6 erfolgt die Oxidation der Molybdänprobe bei einem Abstand von 45 mm und einer Oberflächentemperatur von 870 K. Im Anschluss hieran erfolgt eine 40 minütige Diamantsynthese bei der Oberflächentemperatur von 1150 K. Eine Vorbehandlung der Oberfläche durch Schleifen und eine anschließende Reinigung und Bekeimung entfällt. Die hierdurch aufgewachsenen Kristalle sind beispielhaft in Bild 67 A durch eine REM-Aufnahme dargestellt. Trotz der verlängerten Beschichtungsdauer bildet sich keine geschlossene Diamantschicht, sondern einzelne Kristalle, deren Durchmesser von 5,0 µm bis 40,7 µm reichen. Durch Abzählen der Kristalle in vier 100 µm · 100 µm großen Feldern ergibt sich eine mittlere Dichte von 2800 Kristalle pro mm<sup>2</sup>. Unter Annahme einer quadratischen Form der Kristalle müssen die Kristalle eine mittlere Kantenlänge von 18 µm besitzen, um eine geschlossene Schicht zu bilden. Dies entspricht der dreifachen Kristallgröße, wie sie für die Diamantschichten auf Molybdän (Abschnitt 5.7.1) bestimmt wurde. Um eine geschlossene Diamantschicht



ohne Vorbehandlung aufwachsen zu können, wird daher eine Beschichtungsdauer von mehr als 60 Minuten benötigt.

CVD-Parameter			
Abstand	45 mm / 5 mm	Prozessgase $\text{CH}_4$ / $\text{H}_2$ / Ar	0,02 / 2 / 21 slm
Präkursor	Atmosphäre	Prozessdauer	20 s / 60 min



BIAS ID 142125

Bild 67: (A) Diamantwachstum auf einer  $\text{MoO}_3$ -Schicht nach 40 Minuten Prozessdauer, ohne dass sich eine geschlossene Diamantschicht bildet. (B) Verteilung des Kohlenstoffs an der Oberfläche (Diamant) und innerhalb der Oxidschicht beim Zerschneiden der Probe (FIB-Schnitt)

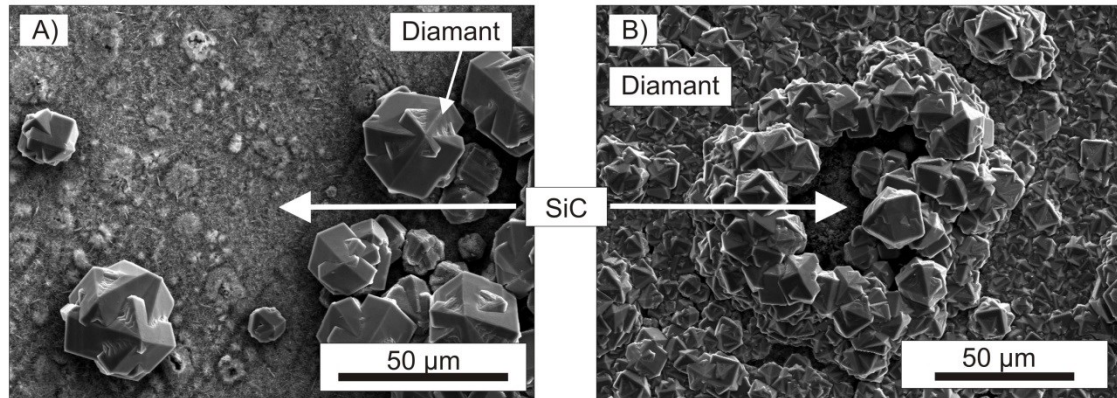
Um die Anbindung der Kristalle an die  $\text{MoO}_3$ -Schicht zu untersuchen ist ein FIB-Schnitt in Bild 67 B durchgeführt. Anhand der verschiedenen Graustufen kann man den Übergang von Diamant zu  $\text{MoO}_3$  deutlich erkennen. Der Diamant weist eine starke Verzahnung mit der zerklüfteten Oberfläche auf. Die Hohlräume, wie sie nach der Oxidation des Substrates in Bild 53 A zu sehen sind, wurden teilweise mit Kohlenstoff gefüllt.

### 5.9.2 Molybdän / Siliziumcarbid / Diamant

Wie in Abschnitt 5.5 beschrieben, wird mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mm/s (0,18 g/min)  $\text{SiO}_2$  über eine Dauer von 30 Sekunden in den Plasma-Jet eingebracht, um durch gleichzeitiges Einbringen von Methan (0,075 slm) und Wasserstoff (3 slm) eine SiC-Schicht aufzuwachsen. Anschließend wird eine Diamantschicht bei einer Oberflächentemperatur von 1150 K aufgewachsen, wie es in Bild 68 A und B gezeigt ist. Um das Schichtsystem ohne einen Querschliff erkennen zu können, sind Bereiche ausgewählt worden an denen die Diamantschicht nicht geschlossen ist, so dass die darunter liegende SiC-Schicht erkannt wird.

Das Aufwachsen der Diamantschicht erfolgt direkt nach dem Abscheiden der SiC-Schicht ohne Nachbehandlung der Oberfläche. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen an  $\text{MoO}_3$  in Abschnitt 5.9.1 folgt hieraus eine geringe Keimbildungsrate und größere Diamantkristalle als die auf Molybdän gewachsenen Kristalle, welche eine durchschnittliche Größe von 10 µm aufweisen.

PVD-Parameter		Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,075 / 3 / 21 slm
Abstand	15 mm	Vorschubgeschw.	0,1 mm/s
Präkursor	SiO <sub>2</sub>	Prozessdauer	30 s
CVD-Parameter			
Abstand	5 mm	Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,02 / 2 / 21 slm
Oberflächentemp.	1150 K	Prozessdauer	20 s / 60 min



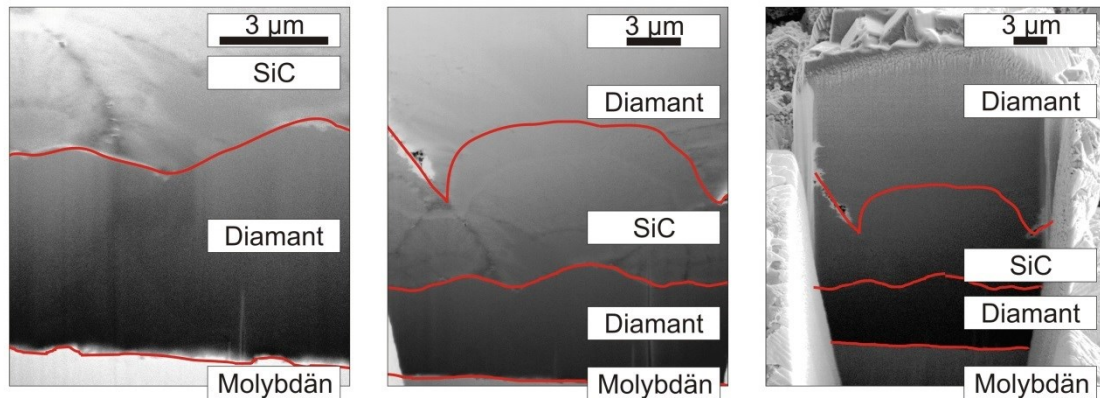
BIAS ID 142126

Bild 68: (A) Beginn des Diamantwachstums auf SiC (Randbereich) und (B) teilweise geschlossene CVD-Diamantschicht aufgewachsen auf einer SiC-Schicht auf Molybdän

Die Möglichkeit einer sequenziellen Abscheidung wird anhand eines Schichtsystems aus Diamant, SiC, Diamant auf Molybdän untersucht. Die erste Diamantschicht wird mit 24 slm Argon, 2,0 slm Wasserstoff und 0,02 slm Methan bei einem Abstand von 5 mm und einer Oberflächentemperatur von 1150 K in 40 Minuten aufgewachsen.

Anschließend erfolgt durch den Einsatz von SiC mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,06 mm/min, 24 slm Argon und 3 slm Wasserstoff innerhalb von 5 Minuten die Abscheidung einer SiC-Schicht. Daraufhin wird das Diamantwachstum mit 2,3 slm Wasserstoff und 0,02 slm Methan 60 Minuten lang fortgesetzt. Der FIB-Schnitt durch das entstehende Schichtsystem ist in Bild 69 in drei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Aufgrund des geringen Kontrastunterschiedes der Werkstoffe ist für eine bessere Sichtbarkeit der Übergang der Schichten rot markiert.

CVD-Parameter			
Abstand	5 mm	Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,02 / 2 / 24 slm
Oberflächentemp.	1150 K	Prozessdauer	40 min
PVD-Parameter			
Abstand	9 mm	Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0 / 0 / 24 slm
Präkursor	SiC	Vorschubgeschw.	0,06 mm/s
		Prozessdauer	5 min
CVD-Parameter			
Abstand	5 mm	Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,02 / 2,3 / 24 slm
Oberflächentemp.	1150 K	Prozessdauer	60 min



BIAS ID 142365

Bild 69: FIB-Schnitt durch ein Schichtsystem aus Molybdän, Diamant, SiC und Diamant bei drei verschiedenen Vergrößerungen

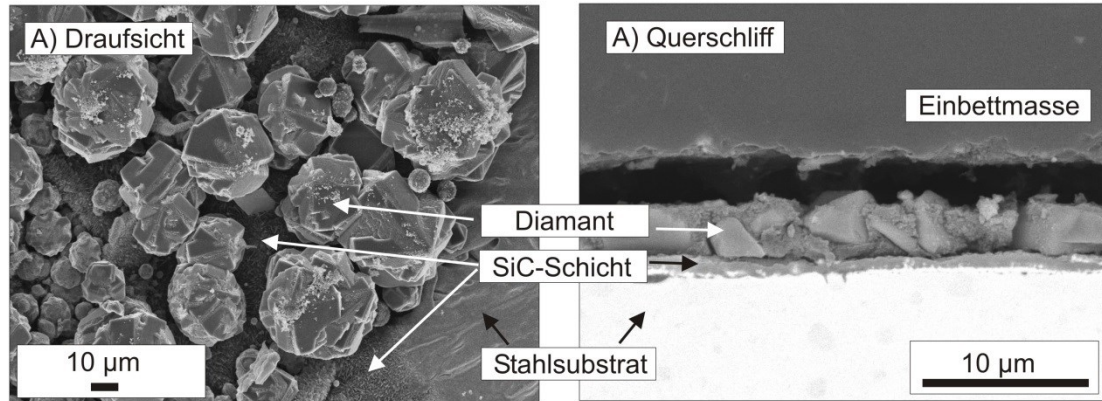
### 5.9.3 Stahl / Siliziumcarbid / Diamant

Um die Übertragbarkeit der Schichtsysteme beispielhaft zu untersuchen, wird eine Beschichtung des Stahls 1.2379 durchgeführt. Der Temperaturgradient und die thermische Beanspruchung des Werkstoffes wird verringert, indem die Substratdicke auf 5 mm erhöht wird. Aufgrund der veränderten Geometrie geht jedoch die Kenntnis der Oberflächentemperatur anhand der rückseitig bestimmten Temperatur verloren (siehe 5.3.5).

Die Abscheidung einer SiC-Schicht erfolgt mit zwei SiC-Präkursoren welche mit einer Geschwindigkeit von 0,06 mm/min und einem Abstand von 9 mm über eine Dauer von 5 Minuten in den Plasma-Jet eingebracht werden. Hierbei wird eine Laserausgangsleistung von 3,6 kW, ein Gasvolumen von 36 slm Argon und 2,0 slm Wasserstoff sowie einer Substratunterseitentemperatur von 850 K verwendet.



PVD-Parameter		Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0 / 0 / 36 slm
Abstand	9 mm	Vorschubgeschw.	0,06 mm/min
Präkursor	SiC	Prozessdauer	5 min
CVD-Parameter		Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,1 / 2 / 36 slm
Abstand	5 mm	Prozessgase CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> / Ar	0,02 / 2 / 36 slm
Unterseitentemp.	1020 K	Prozessdauer	15 min / 30 min



BIAS ID 142361

Bild 70: REM-Aufnahme und Querschliff des Schichtsystems: Stahl 1.2379 / SiC / Diamant [Pri14]

Um eine höhere Keimbildungsrate bei der Diamantsynthese zu erzielen wird der Kohlenstoffanteil im Prozess variiert. Bei einer Substrattemperatur von 1020 K und einer Laserausgangsleistung von 3,4 kW wird zuerst eine 15-minütige Beschichtung mit 36 slm Argon, 0,1 slm Methan und 2,0 slm Wasserstoff durchgeführt und anschließend 30 Minuten der Methangehalt auf 0,02 slm reduziert. Das Ergebnis des Schichtsystems ist in Bild 70 als REM-Aufnahme und Querschliff dargestellt. Die Diamantkristalle entsprechen mit bis zu 42 µm Durchmesser der Größe und Dichte wie sie beim Beschichten von MoO<sub>3</sub> beobachtet werden.

## 6 Modell

### 6.1 Modellübersicht

Ziel des Modells ist die Berechnung der Verdampfungsrate  $\Theta_R$  von Werkstoffen in dem verwendeten Plasma-Jet wie sie in Gleichung 6.1 angedeutet ist. Die Verdampfungsrate ergibt sich hierbei formell durch Addition der Zerstäubung  $\beta_R$  und der thermischen Verdampfung  $\gamma_R$ .

$$\text{Verdampfungsrate} \approx \gamma_R(\text{Präkursor, Energietransport, Laserausgangsl.}) + \beta_R(\text{Präkursor, Teilchenenergie, Laserausgangsl.}) \quad (6.1)$$

Die Zerstäubung des Präkursors ist maßgeblich von der kinetischen Energie (Temperatur) der Teilchen an der Oberfläche des Präkursors abhängig:

Teilchenenergie  $\rightarrow$  Oberfläche  $\rightarrow$  Präkursor.

Die thermische Verdampfung ist hingegen vom Energietransport abhängig: Laser  $\rightarrow$  Plasma  $\rightarrow$  Präkursor  $\rightarrow$  Umgebung.

Alle Übergänge und Wechselwirkungen werden im Folgenden durch Modellannahmen einzeln beschrieben, um schlussendlich die Verdampfungsrate  $\Theta_R$  zu berechnen.

### 6.2 Zerstäuben der Präkursoren

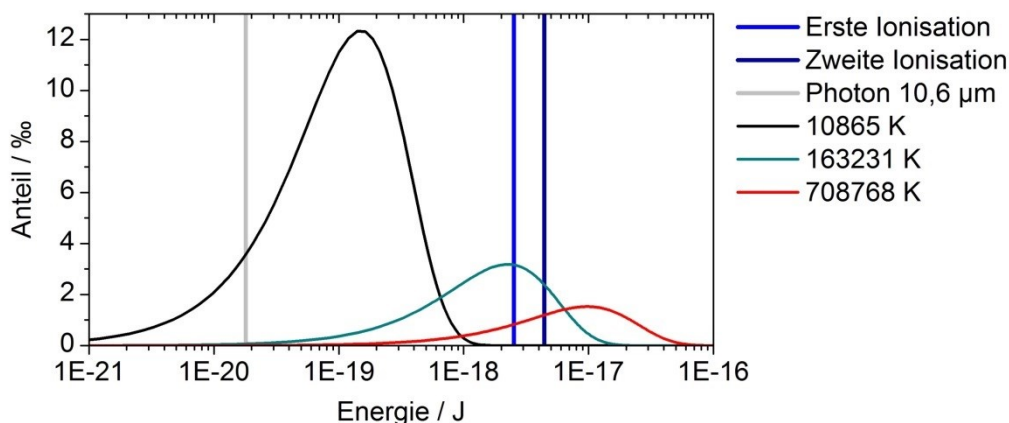
#### 6.2.1 Eingrenzung der Teilchenenergie

Das Zünden und Aufrechterhalten des Plasma-Jets erfolgt durch eine Laserausgangsleistung von 3 kW bis 6 kW bei einer Wellenlänge von  $10,6 \mu\text{m}$  und einer Photonen-Energie von  $1,9 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Die Absorption der Laserstrahlung durch die im Plasma vorliegenden Elektronen, Ionen und Neutralteilchen wird meist mit der Multi-Photonenabsorption und der inversen Bremsstrahlung begründet [Sch11]. Da diese Absorptionsmechaniken auf nicht-linearen Prozessen basieren, kann der Energieübertrag der Photonen auf das Plasma nicht als Wärmeübertragung betrachtet werden. Insbesondere bei Annahme der inversen Bremsstrahlung erfolgt die Absorption durch freie Elektronen und ihrer Wechselwirkung mit benachbarten Teilchen.

Anhand der Absorptionsmechanismen sowie der im Allgemeinen angenommenen Energieverteilung in einem Plasma bei Atmosphärendruck (Abschnitt 2.5) kann angenommen werden, dass im Fokus des Lasers Elektronen und Ionen vorliegen. Aufgrund der nicht weiter bestimmbareren Energieverteilung der Teilchen ist der Ionisationsgrad jedoch weitgehend unbekannt.

Die erste und zweite Ionisationsenergie von Argon entspricht  $2,5 \cdot 10^{-18} \text{ J}$  und  $4,4 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ . Mit der Annahme der Einfachionisation von 20 slm Argon, der spezifischen Wärmekapazität von  $0,52 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  und der Absorption einer Leistung von  $3360 \text{ W}$  (Abschnitt 5.1.2) folgt bei einer theoretischen Abkühlung auf  $0 \text{ K}$  eine maximale Ionisation von 16 % des eingeströmten Gases. Dies zeigt eindrucksvoll, dass nur ein sehr geringer Teil des einströmenden Gases ionisiert sein kann.

Die Schlussfolgerung liegt nahe, dass im Fokus des Lasers ionisiertes Argon vorliegt, welches sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit den neutralen Gasmolekülen befindet und somit nicht durch die eingestrahlte Leistung berechnet werden kann. Des Weiteren kann angenommen werden, dass aufgrund der hohen Dichte und Wechselwirkung ein Austausch der Energie, eine Relaxation der angeregten Zustände und ein Einfangen der Elektronen durch Ionen vollzogen wird. Mit ausreichend großem Abstand vom Laserfokus wird das System dann durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben. Bei einer vollständigen Umwandlung der absorbierten Laserleistung in kinetische Energie der Teilchen ergibt sich hieraus eine durchschnittliche Temperatur von  $10865 \text{ K}$ .



BIAS ID 142130

Bild 71: Diskrete Energieniveaus der Photonen und der Ionisationsenergien sowie der temperaturabhängigen Energieverteilung in einem Gas nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Betrachtet man die willkürlich gewählten Volumen um den Laserfokus mit den Durchmessern  $1 \text{ mm}$  und  $2 \text{ mm}$  ergibt sich, eine laminare Strömung und eine vollständige Absorption der Laserstrahlung vorausgesetzt, eine durchschnittliche Temperatur von  $163231 \text{ K}$  und  $708768 \text{ K}$ . Durch Gleichung (4.9) lassen sich die zugehörigen Teilchenenergien auf  $0,95 \text{ eV}$  ( $1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ),  $14 \text{ eV}$  ( $2,2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ) und  $61 \text{ eV}$  ( $9,7 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ) abschätzen. Die diskreten Energien und die Energieverteilung der Teilchen nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung sind in Bild 71 zusammengefasst. Da diese Vergleiche

die Maximum- und Minimum-Abschätzungen darstellen, muss die Teilchenenergie in dem Bereich von  $1,5 \cdot 10^{-19}$  J bis  $9,7 \cdot 10^{-18}$  J liegen.

### 6.2.2 Berechnung eines Düsenhalses im Plasma

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Energie unabhängig auf drei Energiezustände aufgeteilt werden kann. Diese sind: kinetische Energie der Elektronen  $E_e$ , kinetische Energie der Atome  $E_{th}$  und Ionisationsenergie  $E_I$ . Die kinetische Energie der Atome beinhaltet hierbei die ionisierten Atome sowie das elektrisch neutrale Gas.

$$P_{Ab} = \frac{\partial E_{th}}{\partial t} + \frac{\partial E_I}{\partial t} + \frac{\partial E_e}{\partial t} \quad (6.2)$$

Eine Voraussetzung für diese Betrachtung ist, dass sich nach Zünden des Plasmas ein statischer Zustand einstellt. Die absorbierte Leistung  $P_{Ab}$  entspricht der eingestrahnten Laserausgangsleistung  $P_{LA}$  multipliziert mit dem Absorptionskoeffizienten  $\sigma_{Abs}$  des Plasmas.

$$P_{Ab} = P_{LA} \cdot \sigma_{Abs} \quad (6.3)$$

Für die absorbierte Leistung wird der in Abschnitt 5.1.2 experimentell ermittelte Wert von 3360 W verwendet. Um die Ionisation des Gases zu berücksichtigen, wird mit Blick auf die hohe Teilchendichte eine Gleichverteilung der Energien angenommen (Abschnitt 2.5).

$$\bar{E}_{th} = \bar{E}_I = \bar{E}_e \quad (6.4)$$

Mit der experimentell ermittelten absorbierten Energie folgt die mittlere Leistung von 1120 W.

$$\frac{\partial E_{th}}{\partial t} \approx \frac{\partial E_I}{\partial t} \approx \frac{\partial E_e}{\partial t} \approx 1120 \text{ W} \quad (6.5)$$

Ohne Betrachtung der Rekombination der Elektronen und Relaxation der angeregten Zustände kann der thermische Energietransport durch die Wärmeleistung  $\dot{Q}_W$ , die Wärmestrahlung  $\dot{Q}_I$  und der Massenstrom  $\dot{m}$  beschrieben werden.

$$\frac{\partial E_{th}}{\partial t} = \dot{Q}_W + \dot{Q}_I + c_p \cdot \dot{m} \cdot \Delta T \quad (6.6)$$

Hierbei entspricht  $c_p$  der spezifischen Wärmekapazität und  $\Delta T$  der Temperaturdifferenz zwischen dem ein- und austretenden Gas. Bei Vernachlässigen der Wärmeleitung und der Wärmestrahlung des Gases erfolgt der Energietransport ausschließlich über den Massenstrom.

$$\frac{\partial E_{th}}{\partial t} = c_p \cdot \frac{\partial m}{\partial t} \cdot \Delta T \quad (6.7)$$

Da die Zündkammer die Funktion einer „Flow-Box“ erfüllt, entspricht der Massenfluss der Konstanten  $\dot{m}_0$ . Mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $v_{c0}$  [m/s] ergibt sich der Massenfluss durch den Volumenstrom  $\dot{V}_{c0}$  [m<sup>3</sup>/s] und die Dichte  $\rho_0$  des über die Düsenfläche  $A_0$  einströmenden Gases.

$$\dot{m}_0 = \frac{\partial m_0}{\partial t} = \rho_0 \cdot v_{c0} \cdot A_0 = \rho_0 \cdot \dot{V}_{c0} = \rho_0 \cdot \frac{\partial V_{c0}}{\partial t} \quad (6.8)$$

Wie in Bild 72 gezeigt, verändert sich der Volumenstrom und die Dichte durch die Zufuhr der Energie beim Austritt aus der Zündkammer zu  $\dot{V}_{\text{aus}}$  und  $\rho_{\text{aus}}$ .

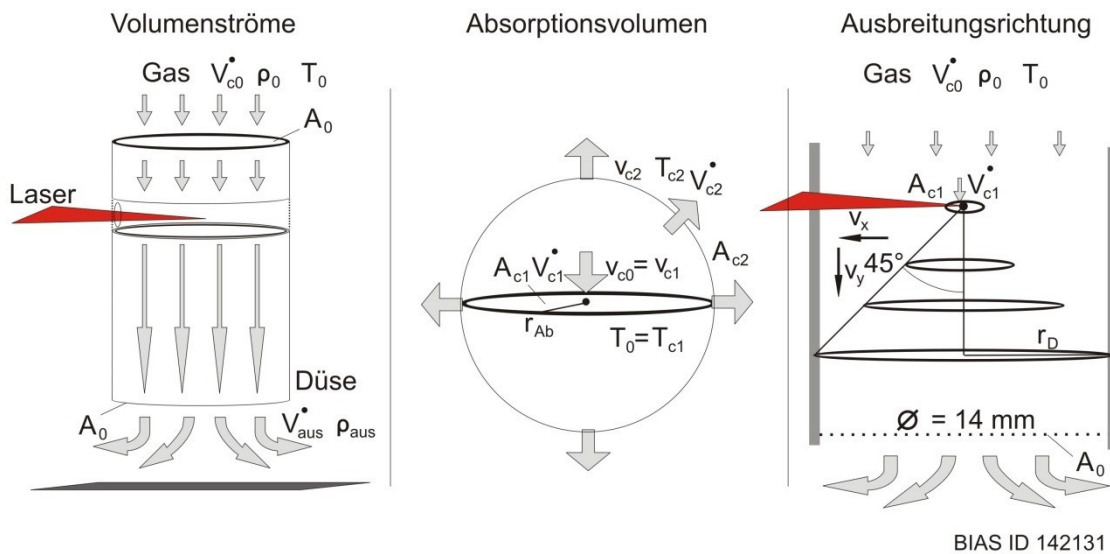


Bild 72: Darstellung des sich ändernden Volumenstroms  $\dot{V}$  durch die Energiezufuhr und Erwärmung des Plasmas sowie der Dichte  $\rho$  und Teilchengeschwindigkeit  $v_c$

Mit einem Volumenstrom von 20 slm Argon ergibt sich durch den Radius der Düse  $r_D$  von 7 mm beim Eintritt in die Düse eine mittlere gerichtete Strömungsgeschwindigkeit von  $v_{c0} = 2,163$  m/s.

$$v_{c0} = \frac{\dot{V}_{c0}}{A_0} \quad (6.9)$$

Die mittlere Teilchengeschwindigkeit berechnet sich über die Masse der Teilchen  $m_M$  und die lokale Temperatur.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (6.10)$$

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Temperaturen 300 K, 10000 K und ca. 500000 K im Prozess vorliegen können. Hierdurch ergeben sich durchschnittliche Teilchengeschwindigkeiten  $\bar{v}$  von 398,74 m/s, 2302 m/s und 16278 m/s. In erster

Näherung kann im Bereich des Fokus die gerichtete Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der wesentlich höheren Teilchengeschwindigkeit vernachlässigt werden. Hierdurch ergibt sich eine richtungsunabhängige Fluchtgeschwindigkeit  $v_x$  und  $v_y$  ( $45^\circ$ ), wie sie in Bild 72 erkennbar ist.

Die eingestrahelte Leistung wird in dem kugelsymmetrischen Absorptionsvolumen mit dem Radius  $r_{Ab}$ , der Querschnittsfläche  $A_{c1}$  und der Kugeloberfläche  $A_{c2}$  aufgenommen. Das eintretende Teilvolumen  $V_{c1}$  des Gasstroms strömt mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit in das Absorptionsvolumen. Durch die Erwärmung dehnt sich das Volumen beim Austreten aus dem Absorptionsvolumen auf  $V_{c2}$  aus. Durch die Massenerhaltung muss ein Gleichgewicht zwischen einströmendem und ausströmendem Gas herrschen.

$$V_{c1} \cdot \rho_{c1} = V_{c2} \cdot \rho_{c2} \quad (6.11)$$

Mit ausreichendem Abstand vom Laserfokus erfolgt wieder die Anwendung der idealen Gasgleichung bei Atmosphärendruck  $P_0$  mit der Temperatur  $T_c$ .

$$P_0 V_{c1} = n_0 k_B T_{c1} \quad (6.12)$$

$$P_0 V_{c2} = n_0 k_B T_{c2} \quad (6.13)$$

Durch Dividieren der beiden Gleichungen (6.12) und (6.13) ergibt sich der bekannte Zusammenhang der Volumen.

$$\frac{V_{c1} T_{c2}}{T_{c1}} = V_{c2} \quad (6.14)$$

Durch Bilden der zeitlichen Ableitung

$$\frac{\partial V_{c1}}{\partial t} \frac{T_{c2}}{T_{c1}} = \frac{\partial V_{c2}}{\partial t} \quad (6.15)$$

ergibt sich der Zusammenhang von Volumengeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit.

$$\dot{V}_{c1} \frac{T_{c2}}{T_{c1}} = v_{c2} \cdot A_{c2} \quad (6.16)$$

$$\frac{\dot{V}_{c1} \cdot T_{c2}}{4 \cdot \pi \cdot r_{Ab}^2 \cdot T_{c1}} = v_{c2} \quad (6.17)$$

Mit Umstellen von Gleichung (6.7)

$$T_2 = \frac{\partial E_{th}}{c_p \cdot \dot{V}_{c1} \cdot \rho_0 \cdot \partial t} + T_1 \quad (6.18)$$

ergibt sich eine Gleichung für die austretende Strömungsgeschwindigkeit, welche von der eingestrahnten Energie und dem durchströmenden Volumen abhängig ist.

$$\frac{\partial E_{th}}{c_p \cdot \rho_0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{Ab}^2 \cdot T_{c1} \cdot \partial t} + \frac{\dot{V}_{c1}}{4 \cdot \pi \cdot r_{Ab}^2} = v_{c2} \quad (6.19)$$

Bei der Ausströmung von Gas in einer Düse für die Raketentechnik wird die Schallgeschwindigkeit als Maximum für die in den Düsenhals eintretende Strömungsgeschwindigkeit angenommen [Wei02]. Überschreitet das austretende Volumen die Schallgeschwindigkeit, verringert sich die Teilchendichte im Absorptionsvolumen. Hierdurch ist mit einem Rückgang der Absorption des Lasers zu rechnen, wodurch eine obere Grenze der kinetischen Energie der Teilchen gegeben ist. Mit Einsetzen der Schallgeschwindigkeit in Gleichung (6.19) ergibt sich für die Absorption der Laserstrahlung eine untere Grenze des Absorptionsvolumens.

$$\sqrt{\frac{8RT_{c1}}{\pi M}} \geq \frac{\partial E_{th}}{c_p \cdot \rho_0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{min}^2 \cdot T_{c1} \cdot \partial t} + \frac{\dot{V}_{c1}}{4 \cdot \pi \cdot r_{min}^2} \quad (6.20)$$

$$r_{min} \geq \sqrt{\frac{\frac{\partial E_{th}}{c_p \cdot \rho_0 \cdot 4 \cdot \pi \cdot T_{c1} \cdot \partial t} + \frac{\dot{V}_{c1}}{4 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{8RT_{c1}}{\pi M}}}}{\sqrt{\frac{8RT_{c1}}{\pi M}}}} \quad (6.21)$$

Durch Verwenden der Leistungen 3360 W und 1120 W ergeben sich minimale Radien  $r_{min}$  des Absorptionsvolumens von 1,582 mm und 0,967 mm. Die durchschnittliche Temperatur im Absorptionsvolumen beträgt hierbei 212053 K und 183732 K.

### 6.2.3 Energieverteilung und Temperaturverteilung

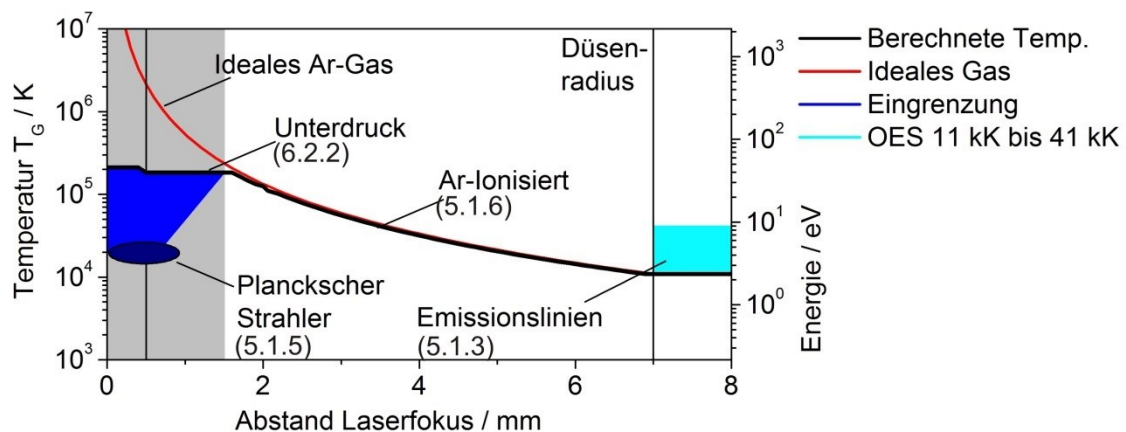
Die obere Schranke der Temperatur ist durch die vollständige Umwandlung der eingestrahnten Energie in kinetische Energie der Teilchen gegeben. Zur Berechnung der Temperaturverteilung wird eine laminar durchströmte Plasmadüse und ein konstanter Energiefluss ohne weitere Erwärmung vorausgesetzt. Die eingestrahnte Energie erwärmt das durch die Querschnittsfläche  $A_{c1}$  strömende Gasvolumen  $V_{c1}$ . Das Gasvolumen ergibt sich aus dem Verhältnis der Querschnittsfläche der Düse  $A_0$  zur betrachteten Querschnittsfläche  $A_{c1}$ .

$$\frac{A_0}{A_{c1}} = \frac{V_0}{V_{c1}} \quad (6.22)$$

Durch Vergrößern des Radius  $A_{c1}$  nähert sich die betrachtete Fläche dem Maximum des Düsendurchmessers  $A_0$  an. Hierdurch nähert sich auch das betrachtete Volumen mit zunehmendem Abstand zum Laserfokus dem Gesamtvolumen an und entspricht diesem

ab einem Abstand von 7 mm. Über das Gasvolumen und die ideale Gasgleichung lässt sich ein Maximum der Temperaturverteilung berechnen, welche in Bild 73 für 3320 W als rote Kurve dargestellt ist. Durch das Ausbleiben eines erhöhten Volumenstroms stellt sich ab einem Abstand von 7 mm eine Temperatur von 10865 K ein. Der hellblau hinterlegte Bereich entspricht den durch die OES (Abschnitt 5.1.3) ermittelten Temperaturen von 11933 K bis 41092 K bei Abständen von über 14 mm. In diesem Bereich kann aufgrund der Anordnung der Sonden keine Analyse nach Langmuir durchgeführt werden.

Für die Berechnung der Temperatur im Bereich von 1,58 mm bis 7 mm wird die Ionen- und Elektronenenergie von der eingestrahlt Energie subtrahiert und die resultierende Temperatur über die ideale Gasgleichung berechnet. Die Ionen- und Elektronenenergie ergibt sich durch Multiplikation der Dichte mit der Teilchenenergie, welche in Abschnitt 5.1.6 durch Sonden-Messungen bestimmt wurden. Aufgrund der exponentiellen Dichteverteilung wirkt sich der Energieverlust durch Ionen und Elektronen erst bei Abständen unter 1,58 mm merklich aus. Bei diesen Abständen stellt jedoch die in Abschnitt 6.2.2 durchgeführte Berechnung eine obere Grenze der Temperatur dar, welche unterhalb der durch Sonden-Messung ermittelten interpolierten Energiedichte liegt. Die thermische Energie des Plasmas steigt nach dieser Betrachtung nicht über 35 eV hinaus.



BIAS ID 142132

Bild 73: Zusammenfassung der ermittelten Temperaturen und der abschnittsweise berechneten Temperaturverteilungen des Plasma-Jets: Unterdruck 6.2.2, Argon-Ionisiert 5.1.6, Emissionslinien 5.1.3, Planckscher Strahler 5.1.5

#### 6.2.4 Berechnung der Zerstäubung

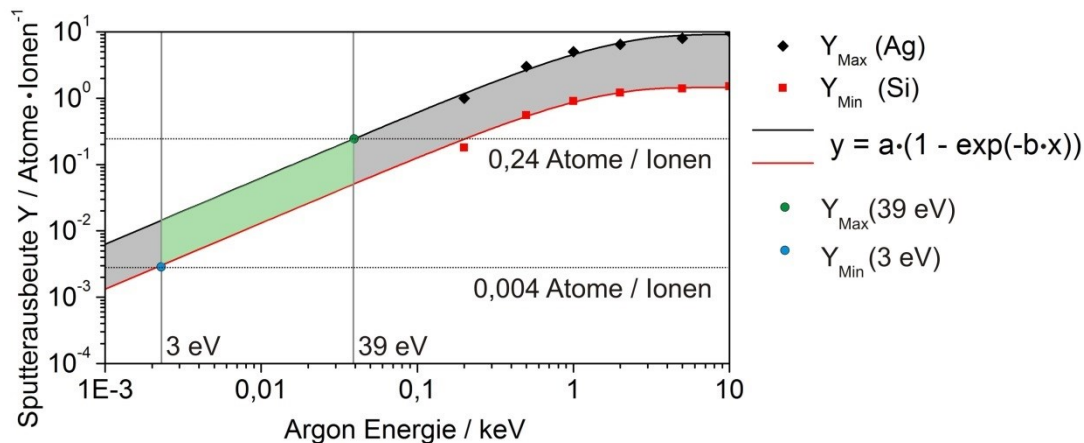
Das Abtragen von Material durch den Beschuss von Ionen wird nach Veisfeld et al. über einen linearen Zusammenhang der energie- und materialabhängigen Sputterausbeute (Atome/Ionen) und dem Teilchenfluss beschrieben [Vei88]. Die Firma „Surface



Nano Analysis“ nutzt diesen Zusammenhang, um mit der experimentell ermittelten Sputterausbeute die Abtragsrate zu berechnen [Spe14].

$$\beta_Y = \frac{M_m}{\rho_m \cdot N_A \cdot e} Y \cdot J_Y \quad (6.23)$$

Neben der Avogadro-Konstante  $N_A$  und der Elektronenladung  $e$  wird hierbei die molare Masse  $M_m$  und die Materialdichte  $\rho_m$  als Materialparameter berücksichtigt. Mit Kenntnis des einfallenden Ionenstroms  $J_Y$  (A) und der Sputterausbeute  $Y$  lässt sich die Abtragsrate  $\beta_Y$  in m/s berechnen. Die Berechnung der Sputterausbeute  $Y$  bei den um den Präkursor vorliegenden Energien von 3 eV (Düsenwand) bis 39 eV (Stirnseite Präkursor) erfolgt durch Extrapolation der von Geller veröffentlichten Messdaten wie es in Bild 74 gezeigt ist [Vei88]. Die verwendeten Sputterausbeuten von Silber und Silizium stellen die obere und untere Grenze der veröffentlichten Messwerte dar und werden zur minimalen und maximalen Abschätzung genutzt. Der hierdurch berechnete mögliche Bereich der Sputterausbeute ist als grüne Fläche dargestellt.



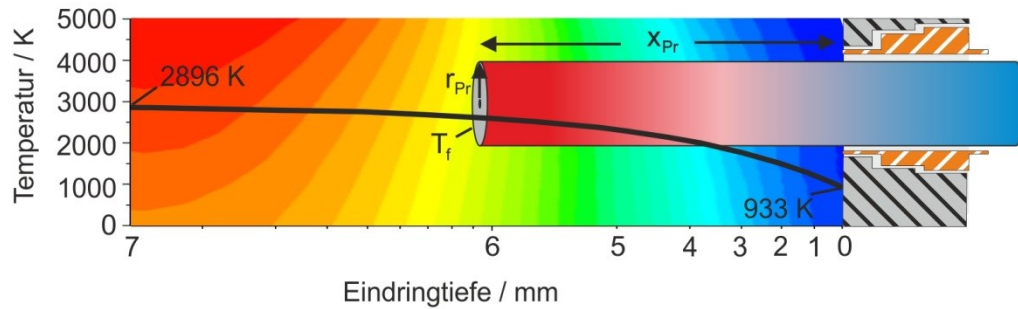
BIAS ID 142139

Bild 74: Berechnung der materialabhängigen Sputterausbeute durch Inter- und Extrapolation der von Geller veröffentlichten Messdaten für Silber (Ag) und Silizium (Si)

Um die mögliche Zerstäubung berechnen zu können, muss die Eindringtiefe der verschiedenen Präkursoren abgeschätzt werden. Dies erfolgt durch Annahme einer Temperaturverteilung auf einem möglichen Werkstoff, wie es in Bild 75 dargestellt ist. Da Molybdän beim Einbringen in den Mittelpunkt des Plasma-Jets ( $x_{Pr}=7\text{mm}$ ) die Schmelztemperatur von 2896 K erreicht, wird dieser Wert als maximale Oberflächentemperatur  $T_{max}$  verwendet. Durch das Auftreten der Schmelze am Eintrittspunkt bei der Verwendung von Aluminium kann hier eine Temperatur  $T_W$  von 933 K abgeschätzt werden. Mit Hilfe des Fourierschen Gesetzes (6.24) kann über die Zylinderfläche  $A_{Pr}$  und den Wärmeleitkoeffizienten  $\kappa_{Mo}$  (138 W/mK) ein Wärmefluss  $\dot{Q}_1$  von 275 W für Molybdän berechnet werden.

$$P_K = \dot{Q}_1 = \frac{\kappa_{Mo}}{x_{Pr}} A_{Pr} (T_{max} - T_W) \quad (6.24)$$

Für weitere Präkursoren wird angenommen, dass die gleiche Temperaturverteilung wie für Molybdän vorliegt. Hierdurch entspricht der Wärmefluss  $\dot{Q}_1$  immer der Leistungsaufnahme des Präkursors  $P_{Pr}$  von 275 W. Die Eindringtiefe  $x_{Pr}$  des Präkursors entspricht dann dem Punkt auf der Temperaturkurve, an dem die Schmelztemperatur  $T_f$  des jeweiligen Werkstoffes erreicht wird.



BIAS ID 152833

Bild 75: Mögliche Temperaturverteilung auf einem Präkursor im Plasma-Jet.

Durch Umstellen der Gleichung (6.24) und Ersetzen der Maximaltemperatur durch die Schmelztemperatur  $T_f$  und des Wärmeflusses  $\dot{Q}_1$  durch die Leistungsaufnahme  $P_{Pr}$  ergibt sich die Eindringtiefe  $x_{Pr}$  der verschiedenen Werkstoffe (6.25).

$$x_{Pr} = \frac{\kappa_{Mo}}{P_{Pr}} A_{Pr} (T_f - T_W) \quad (6.25)$$

Um die Sputterrate  $\beta_R$  zu berechnen, wird der jeweilige Werkstoffe nur bis zu der auf Molybdän bestimmten Verdampfungstemperatur betrachtet. Der Ionenstrom  $J_Y$  wird durch die Flächenstoßrate (Stoßzahl) der heißen Partikel aus dem Plasma abgebildet [Ger03].

$$J_Y = \frac{n \cdot \bar{v} \cdot A_{Ma}}{4} \quad (6.26)$$

Die Dichte  $n$  und die mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  ergeben sich aus der in Abschnitt 6.2.3 berechneten Temperaturverteilung, durch Anwendung der Idealen-Gasgleichung und der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (siehe Gleichung (6.10)). Die Mantelfläche des Präkursors ergibt sich aus der Eindringtiefe  $x_{Pr}$  und dem Radius  $r_{Pr}$  (0,0015 m) des zylinderförmigen Präkursors (6.27).

$$A_{Ma} = x_{Pr} \cdot \pi \cdot 2 \cdot r_{Pr} \quad (6.27)$$

Die Sputterrate  $\beta_R$  ergibt sich durch Multiplikation der Abtragsrate  $\beta_Y$  (Gleichung (6.23)) mit der Manteloberfläche des Präkursors  $A_{Ma}$  sowie der Werkstoffdichte.

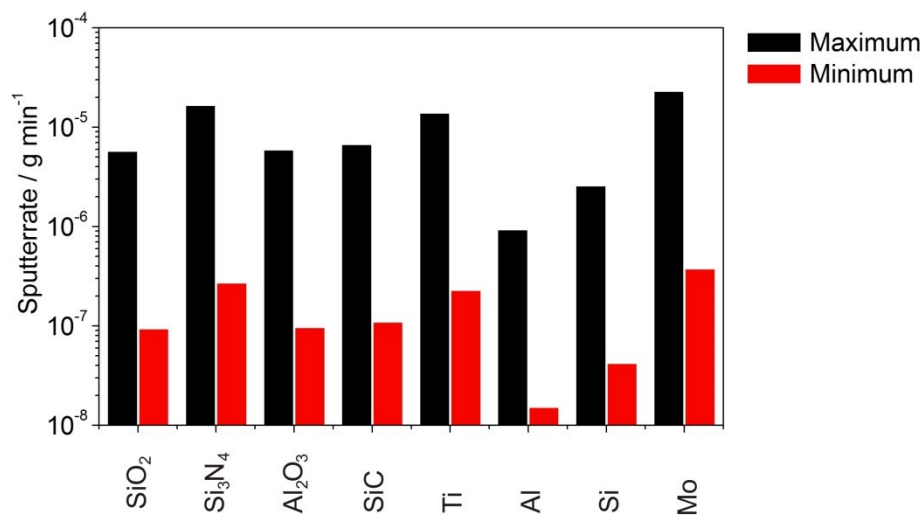
$$\beta_R = \beta_Y \cdot A_{Ma} \cdot \rho_m \quad (6.28)$$

Durch Integration der Dichte und Temperatur aus Abschnitt 5.1.6 (siehe Bild 34) ergibt sich über Gleichung (6.26) ein Teilchenstrom von  $2,32 \cdot 10^{24}$  Teilchen/s auf den Molybdän-Präkursor, was einem Ionenstrom  $J_Y$  von  $24,5 \text{ A/m}^2$  entspricht. Mit den Sputterausbeuten  $Y$  von  $0,24$  Atome/Ionen und  $0,004$  Atome/Ionen und einsetzen der Gleichungen (6.25) und (6.27) kann die Sputterrate in Abhängigkeit der Materialeigenschaften durch Gleichung (6.30) berechnet werden.

$$\beta_R = \frac{M_m}{N_A \cdot e} Y \cdot J_Y \cdot A_{Ma} \quad (6.29)$$

$$\beta_R = \frac{Y \cdot M_m}{N_A \cdot e} \cdot J_Y \cdot \left( \frac{\kappa_{Mo}}{P_{Pr}} A_{Pr} (T_f - T_W) \cdot \pi \cdot 2 \cdot r_{Pr} \right) \quad (6.30)$$

Die berechneten Maximal- und Minimalwerte der Sputterrate sind in Bild 76 zusammengefasst.



BIAS ID 142140

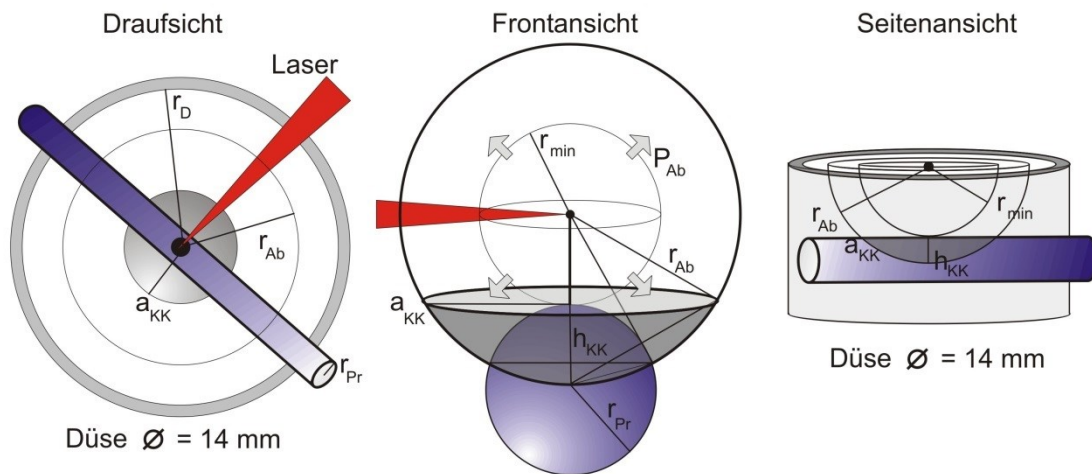
Bild 76: Berechnung der maximal und minimal möglichen Sputterrate, durch Variation der Sputterausbeute und Energiedichte

## 6.3 Thermische Verdampfungsrate

### 6.3.1 Leistungsaufnahme des Präkursors

Beim Einführen des Präkursors in den Plasma-Jet wird Leistung auf den Präkursor übertragen. Die Wechselwirkung des Plasmas mit der Oberfläche ist von zahlreichen Parametern, wie der Zusammensetzung des Plasmas, der Plasmatemperatur, chemischen Reaktionen sowie der Position, der Geometrie und Zusammensetzung des Präkursors abhängig.

Eine erste Abschätzung des Wärmetransports kann durch die Betrachtung des Energieflusses und der Oberflächen erfolgen, wie es in Bild 77 dargestellt ist. Wie bereits zuvor kann in erster Näherung eine kugelsymmetrische Ausbreitung der Energie vom Laserfokus angenommen werden, welche ab einem Abstand von 7 mm in eine zylinderförmige Geometrie übergeht. Die Zufuhr des Präkursors erfolgt axial 3 mm unterhalb des Laserfokus innerhalb der Kugelsymmetrie mit einem minimalen Abstand  $r_{\min}$  von 1,5 mm vom Laserfokus. Die Winkelabhängigkeit der Position, welche durch die Vorschubeinheit gegeben ist, wird nicht berücksichtigt.



BIAS ID 142133

Bild 77: Verhältnis der Oberflächen beim Zuführen eines Stabes mit 3 mm Durchmesser in die Plasmadüse unterhalb des Laserfokus

Im ungestörten Fall breitet sich die Energie über die Oberfläche der in Bild 77 eingezeichneten Kugel aus. Beim Einbringen eines Festkörpers in direktem Kontakt unterhalb des Laserfokus soll angenommen werden, dass 50 % der Energie auf den Festkörper übergehen. Anstelle des vom Präkursor durchstoßenen Bereiches der Oberfläche der Kugel wird daher die eingezeichnete Kugelkalotte als Oberfläche für die aufgenommene Energie genutzt. Die Höhe der Kugelkalotte  $h_{KK}$  entspricht hierbei dem Radius  $r_{Pr}$  des Präkursors. Die Oberfläche der Kugelkalotte  $a_{kk}$  berechnet sich durch den Radius der Kugel  $r_{ab}$ , und die Höhe der Kugelkalotte  $h_{KK}$ .

$$a_{KK} = \sqrt{2r_{Ab}h_{KK} - h_{KK}^2} \quad (6.31)$$

Mit der Annahme, dass die auf den Präkursor übertragene Energie proportional zum Verhältnis der Kugelkalotte zum Absorptionsvolumen ist, ergibt sich nach Gleichung (6.32) ein Energieübertrag von 12,5 %.

$$\dot{Q}_{Pr} = P_{Pr} = \frac{A_{KK}}{A_{Ab}} P_{Ab} = \frac{\pi r_{Ab} \left( r_{Ab} - \sqrt{r_{Ab}^2 - a_{KK}^2} \right)}{4\pi r_{Ab}^2} = 0,125 \cdot P_{Ab} \quad (6.32)$$

Durch die Absorption einer Leistung von 3360 W errechnet sich ein Energieübertrag  $\dot{Q}_{Pr}$  von 420 W auf den Präkursor.

### 6.3.2 Energieverlust durch Wärmeleitung

Beim Einbringen in das Plasma geht die Leistung  $\dot{Q}_{Pr(T)}$ , wie in Bild 78 A skizziert, über die gesamte Länge des in die Plasmadüse eingebrachten Präkursors über. Da die Wechselwirkung und Temperaturabhängigkeit mit dem Plasma jedoch nicht bekannt ist, erfolgt die vereinfachte Annahme eines Eintritts des Wärmeflusses über die Stirnseite des Stabes unterhalb des Laserfokus am Ort  $x_{max}$ . Experimentell zugänglich sind die Temperatur der Düsenrückseite  $T_D$ , der Halterung des Präkursors  $T_H$  sowie des Temperaturverlaufs zwischen diesen Punkten.

Beim Übergang vom Plasma in die Zündkammer an der Düsenwand  $x_0$  strömt der Wärmefluss  $\dot{Q}_1$ . Durch den Temperaturunterschied zwischen Stirnseite  $T_{max}$  und Düsenwand  $T_W$  kann der Wärmefluss durch das Fouriersche Gesetz beschrieben werden.

$$P_K = \dot{Q}_1 = \frac{\kappa}{\Delta x} A_{Pr} (T_{max} - T_W) \quad (6.33)$$

Trotz des großen Temperaturgradienten und der Phasenumwandlung von fest in flüssig und gasförmig wird für eine erste Näherung die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , Zylinderlänge  $\Delta x$  und Stirnfläche  $A_{Pr}$  als konstant angenommen.

Durch das Auftreten der flüssigen Phase beim Einbringen unterschiedlicher Materialien in den Plasma-Jet kann eine untere Abschätzung der ortsabhängigen Temperatur erfolgen. Bei der Verwendung von Aluminium-Präkursoren erfolgt der Übergang in die flüssige Phase bereits vor Eintritt in den Plasma-Jet an der Düsenwand. Durch die Schmelztemperatur von Aluminium kann so eine untere Temperaturschranke von 933 K an der Düsenwand ( $x_0$ ) angenommen werden. Die untere Grenze der maximalen Stirnseitentemperatur  $T_{max}$  wird durch das Schmelzen von Molybdän bei einer Eindringtiefe von 5 mm auf 2896 K bestimmt. Gleichzeitig zum Auftreten der Schmelze von Molybdän wird bei einer Laserausgangsleistung von 4800 W eine Temperatur der Düse  $T_D$  von 400 K und der Halterung  $T_H$  von 310 K mittels eines Pyrometers an der Vorschubeinheit ermittelt.

Die obere und untere Abschätzung der Temperaturverteilungen beim Erreichen der Schmelz- und Verdampfungstemperatur von Molybdän sind in Bild 78 B aufgeführt.

Der zugehörige Wärmefluss  $\dot{Q}_1$  ergibt sich durch Gleichung (6.33) zu 275 W (Schmelztemperatur) und 554 W (Verdampfungstemperatur). Bei Annahme der Schmelztemperatur ergibt sich die ortsabhängige Temperatur durch Gleichung (6.34).

$$2896 \text{ K} - \frac{275 \text{ W} \cdot x}{7,068 \left( \frac{\text{W}}{\text{mK}} \right)} = T_{(x)} \quad (6.34)$$

Bei Annahme der Verdampfungstemperatur an der Stirnseite erreicht der Präkursor ab einem Abstand von 3,5 mm die flüssige Phase. Um eine Verdampfung zu ermöglichen, muss die Oberflächenspannung des flüssigen Molybdäns ausreichen, um einen Tropfen bis in das Zentrum des Plasma-Jets einzubringen.

Wird der Temperaturverlauf für Molybdän, welcher als grau hinterlegter Bereich in Bild 78 B dargestellt ist, als obere und untere Grenze verwendet, kann eine Abschätzung der Tropfengröße erfolgen, welche beim Einfügen von verschiedenen Präkursoren an der Stirnseite gehalten werden muss. Für Aluminium ergibt sich hierdurch ein Tropfendurchmesser von 3,2 mm bis 6,5 mm bei einem Wärmefluss von bis zu 429 W. Hierdurch wird beispielhaft gezeigt, dass eine geringe Schmelztemperatur und eine hohe Wärmeleitfähigkeit sich negativ auf eine mögliche Verdampfung auswirken können.

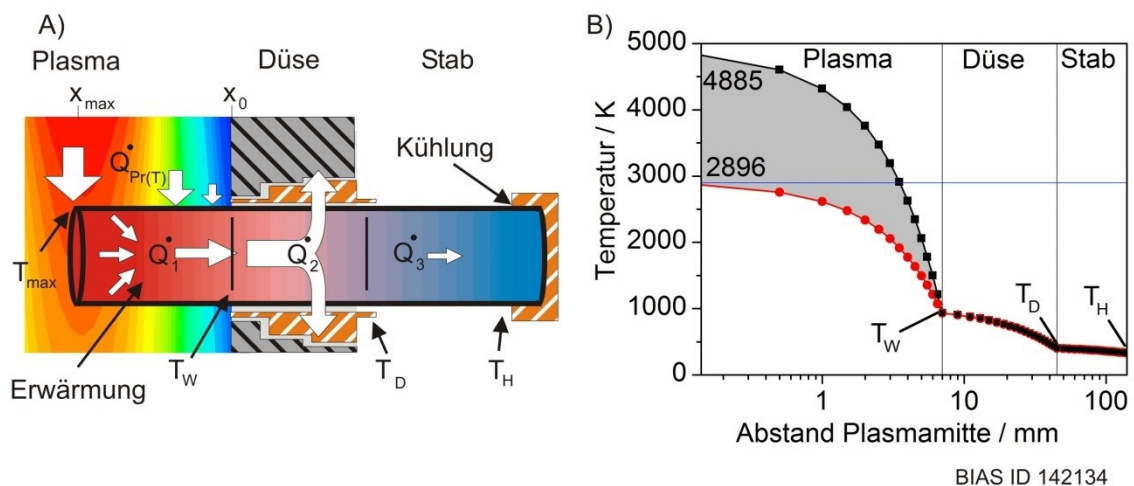


Bild 78: (A) Energietransport vom Plasma über den Präkursor in die Zündkammer und die Vorschubeinheit. (B) Berechnung des möglichen Temperaturverlaufs (Gleichung (6.33)) bei Verdampfungstemperatur (4885 K) und Schmelztemperatur (2896 K) an der Stirnseite eines 3 mm dicken Molybdänstabes

Dies stellt ein erstes Kriterium dar, nach welchem die Verwendung eines Werkstoffes abgeschätzt werden kann. Experimentell zeigte sich hierbei, dass ab einem Durchmesser von mehr als 4 mm der Tropfen von dem Plasma-Jet mitgerissen wird. Für die verwendeten Werkstoffe Aluminium und Titan ergibt diese Abschätzung bereits, dass eine thermische Verdampfung nur begrenzt möglich ist.

### 6.3.3 Energieverlust durch Wärmestrahlung

Zusätzlich zum Wärmefluss erfolgt eine temperaturabhängige  $T_{(x)}$  Leistungsabgabe  $P_I$  durch Wärmestrahlung der Mantelfläche  $A_{Ma}$  des Zylinders, welche am Ort  $x$  durch das Stefan Boltzmann Gesetz [Ger03] mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma_S$  beschrieben werden kann.

$$P_I = \sigma_S \cdot A_{Ma(x)} \cdot T_{(x)}^4 \quad (6.35)$$

Durch Integration von Gleichung (6.35) von der Innenwand der Düse  $x_0$ , bis zur Stirnseite  $x_{max}$  kann die Wärmestrahlung berechnet werden.

$$P_I = \int_{x_0}^{x_{max}} \sigma_S \cdot A_{Ma(x)} \cdot T_{(x)}^4 \cdot dx \quad (6.36)$$

Im vorangegangenen Abschnitt 6.3.2 wurde der Wärmefluss in Abhängigkeit der maximalen Temperatur an der Stirnseite des Präkursors  $T_{max}$  und der Temperatur an der Innenwand der Düse  $T_W$  durch Gleichung (6.33) beschrieben.

Durch Ersetzen von  $T_{max}$  durch  $T_{(x)}$  und Einfügen in Gleichung (6.36) ergibt sich eine vom Wärmefluss  $\dot{Q}_1$  und der Wandtemperatur  $T_W$  abhängige Wärmestrahlung.

$$P_I = \int_{x_0}^{x_{max}} 2\sigma_S \pi r_{Pr} \left( \dot{Q}_1 \frac{x}{\kappa A_{Pr}} + T_W \right)^4 dx \quad (6.37)$$

Zur vereinfachten Schreibweise werden die beiden Konstanten  $C_2$  und  $C_3$  verwendet.

$$C_2 = 2\sigma_S \pi r_{Pr} \quad (6.38)$$

$$C_3 = \frac{\dot{Q}_1}{\kappa A_{Pr}} \quad (6.39)$$

Durch Nutzung des Ausgangspunktes  $x_0=0$  kann Gleichung (6.37) dargestellt werden als:

$$P_I = \int_0^{x_{max}} C_2 (C_3 x + T_W)^4 dx \quad (6.40)$$

Die Integration liefert ein Polynom der vierten Ordnung von der Temperatur ( $T_W$ ) und der fünften Ordnung vom Ort ( $x$ ).

$$P_I = C_2 \left[ \frac{C_3^4 x^5}{5} + C_3^3 T_W x^4 + 2C_3^2 T_W^2 x^3 + 2C_3 T_W^3 x^2 + T_W^4 x \right]_0^{x_{max}} \quad (6.41)$$

Für die in 6.3.2 verwendete obere (4885 K, 554,71 W) und untere (2896 K, 275,73 W) Abschätzung des Temperaturverlaufs für Molybdän ergibt sich hierdurch eine Wärmestrahlung von 275,73 W und 77,01 W.

Bei der Verwendung von Titan (3533 W, 57,76 W) ergibt sich eine Wärmestrahlung von 158,18 W. An diesen Beispielen wird deutlich, dass die Wärmestrahlung bei den Verlustmechanismen nicht vernachlässigt werden darf.

### 6.3.4 Energieverlust durch Thermospannung

Bei der Nutzung metallischer Präkursoren wird nach dem Seebeck-Effekt eine Spannung durch ein Temperaturgefälle induziert. Da kein geschlossener Stromkreis vorliegt, erfolgt die Berechnung der Spannung durch Thermodiffusion  $U_{TD}$  nach Pelster et al. [Pel05]. Hierfür wird der Seebeck-Koeffizient  $S_B$  und das chemische Potenzial  $\mu_{(T)}$  über die Temperaturen  $T_1$  (kalt) und  $T_2$  (warm) integriert.

$$U_{TD}^{w \rightarrow k} = \int_{T_1}^{T_2} (S_B dT) + \frac{1}{e} [\mu_{(T_2)} - \mu_{(T_1)}] \quad (6.42)$$

Durch die Verwendung kleiner Temperaturschritte kann (6.42) zu (6.43) vereinfacht werden [Pel05].

$$U_{TD}^{w \rightarrow k} = S_B \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{e} [\mu_{(T_2)} - \mu_{(T_1)}] \quad (6.43)$$

Durch Vernachlässigen des chemischen Potentials ergibt sich der elektrische Widerstand.

$$R = \frac{U}{I} = \frac{S_B \cdot (T_2 - T_1)}{I} \quad (6.44)$$

Die experimentelle Verifizierung des Stromflusses und der Spannung ist aufgrund der zerstörenden Wirkung des Plasma-Jets nicht möglich. Jedoch kann der elektrische Widerstand über eine Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes  $\rho_{R(T)}$  berechnet werden.

$$R = \rho_{R(T)} \cdot \frac{l}{A_{Pr}} \quad (6.45)$$

Wie in den vorangegangenen beiden Abschnitten kann die Temperaturabhängigkeit durch Integration von der Düsenwand  $x_0$  bis zur Stirnseite des Zylinders  $x_{max}$  berücksichtigt werden.

$$R = \int_{x_0}^{x_{max}} \frac{\rho_{R(T,x)}}{A_{Pr}} \cdot dx \quad (6.46)$$

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wird durch einen linearen Temperaturkoeffizient  $\alpha$  abgeschätzt.



$$\rho_{R(T)} = \rho_{R(T_1)} \cdot (1 + \alpha_T \cdot (T_2 - T_1)) \quad (6.47)$$

Die Temperaturdifferenz ( $T_2 - T_1$ ) kann durch Umstellen von Gleichung (6.33) durch den Wärmefluss beschrieben werden.

$$\frac{\dot{Q}_X}{\kappa A} = (T_2 - T_1) \quad (6.48)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.47) und Gleichung (6.48) in Gleichung (6.46) ergibt sich eine integrierbare Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes.

$$R = \int_{x_0}^{x_{\max}} \frac{\rho_{R(T_1)} \cdot \left(1 + \alpha_T \cdot \left(\frac{\dot{Q}_X}{\kappa A_{Pr}}\right)\right)}{A_{Pr}} \cdot dx \quad (6.49)$$

Durch Vorziehen der ortsunabhängigen Konstanten

$$R = \frac{\rho_{R(T_1)}}{A_{Pr}} \int_{x_0}^{x_{\max}} 1 + \left(\alpha_T \frac{\dot{Q}_X}{\kappa A_{Pr}}\right) dx \quad (6.50)$$

und Integration über die Grenzen folgt der vom Wärmefluss abhängige Widerstand.

$$R = \frac{\rho_{R(T_1)}}{A_{Pr}} \left[ \alpha_T \frac{\dot{Q}_X^2}{2\kappa A_{Pr}} + x \right]_{x_0}^{x_{\max}} \quad (6.51)$$

Die durch Thermodiffusion abgegebene Leistung berechnet sich durch Multiplikation von Strom und Spannung.

$$P_{Th} = I \cdot U = \frac{U^2}{R} = \frac{(S_B \cdot (T_2 - T_1))^2}{\frac{\rho_{R(T_1)}}{A_{Pr}} \left[ \alpha_T \frac{\dot{Q}_X^2}{2\kappa A_{Pr}} + x \right]_{x_0}^{x_{\max}}} \quad (6.52)$$

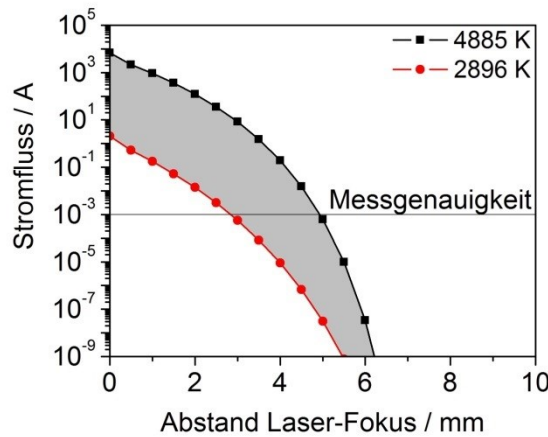
Eine maximale Abschätzung der abgegebenen Leistung erfolgt durch Integration von der Stirnseite des Zylinders bis zur äußeren Düsenwand  $T_D$  (siehe Bild 78 A). Bei einem Abstand von 37 mm, einer Düsenteperatur  $T_D$  von 373 K, einer Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  von 139 W/mK und einem Seebeck-Koeffizienten  $S_B$  von 10  $\mu$ V/K ergeben sich für die Schmelz- und Verdampfungstemperatur Leistungen  $P_{Th}$  von 0,09 W und 0,15 W. Hierdurch wird beispielhaft gezeigt, dass der Einfluss der Thermospannung nur einen geringen Anteil am Energieverlust der Präkursoren hat.

### 6.3.5 Energieverlust durch Elektronenemission

Die Stromdichte  $J_{R_i}$  durch Elektronenemission eines heißen metallischen Werkstoffes bei Anlegen einer Spannung kann über die Richardson-Gleichung beschrieben werden.

$$J_{Ri} = \frac{4 \cdot \pi \cdot m_e \cdot e}{h^3} (k_B T)^2 e^{-\frac{W_e}{k_B T}} \quad (6.53)$$

Hierbei entspricht  $W_e$  der Auslösearbeit für Elektronen in eV,  $k_B$  der Boltzmann-Konstante nach Gauß (eV/K),  $T$  der absoluten Temperatur (K),  $h$  der Planck-Konstante und  $m_e$  und  $e$  der Elektronenmasse und Ladung. Die Berechnung des Stromflusses (A) für den Temperaturverlauf bei Erreichen des Schmelzpunktes und des Siedepunktes für Molybdän, mit einer Auslösearbeit von 4,33 eV, sind in Bild 79 zusammengefasst. An der Spitze des Zylinders ergeben sich Stromflüsse von 2,1 A bis 691 A. Die experimentell ermittelten Stromflüsse bei Anlegen von Spannungen bis 10 V liegen unterhalb von 1,5 A und zeigen kein Verhalten, welches explizit auf Elektronenemission schließen lässt. Die Elektronenemission wird daher in Kombination mit dem Ionensättigungsstrom betrachtet und weitere Auswirkungen auf das Plasma vernachlässigt.



BIAS ID 142135

Bild 79: Stromfluss nach Richardson beim maximalem und minimalem Temperaturverlauf

### 6.3.6 Berechnung der thermischen Verdampfungsrate

Um eine Menge  $x$  des Präkursors in die Gasphase zu überführen, muss ihm eine Leistung  $P_\gamma$  zugeführt werden. Die Verdampfungsrate  $\gamma_R$  ergibt sich aus dem Quotienten der zugeführten Leistung und der benötigten absoluten Energie  $\Delta H_\gamma$ .

$$\gamma_R = \frac{P_\gamma}{\Delta H_\gamma} \quad (6.54)$$

Die absolute Energie  $\Delta H_\gamma$  setzt sich aus der Gitterenergie und der thermischen kapazitiven Energie  $Q_{C(Tv)}$  zusammen. Wenn der Werkstoff vom Feststoff direkt in die Gasphase übergeht, entspricht die Gitterenergie der Sublimationsenergie.

Im Fall molekularer Strukturen, die nicht metallischen und ionischen Bindungen zugeordnet werden können, wird im Folgenden die Gitterenergie als Agglomerat der atomaren Bestandteile definiert [Sch13]. Die Gitterenergie setzt sich hierdurch aus der

Schmelzenthalpie  $\Delta_f H$ , der Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v H$  und der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  zusammen.

$$\Delta H_\gamma = \Delta_v H + \Delta_f H + Q_{C(T_V)} + \Delta H_f^0 \quad (6.55)$$

Besteht der Präkursor aus verschiedenen Elementen oder Molekülen und ist einer der Übergangsenergien nicht bekannt, kann nach dem Born-Haber-Kreisprozess eine Identifikation der Energien erfolgen [Mor14]. Die absolute Energie  $\Delta H_\gamma$  bildet sich dann aus den Übergangsenergien der einzelnen Bestandteile.

$$\Delta H_\gamma = \Delta_v H_{x1} + \Delta_f H_{x1} + \Delta_v H_{x2} + \Delta_f H_{x2} + Q_{C(T_V)} + \Delta H_f^0 \quad (6.56)$$

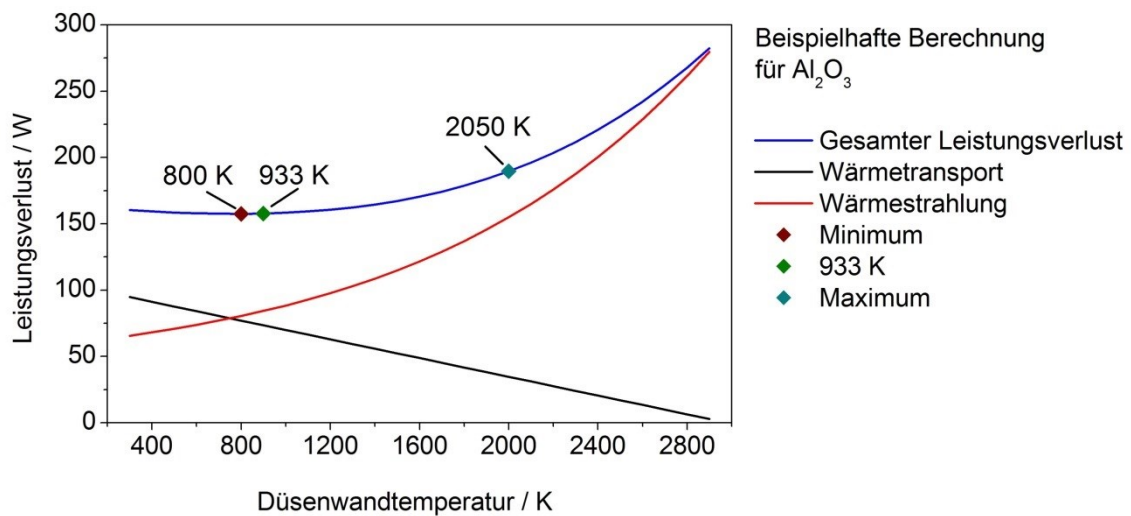
Die zugeführte Leistung  $P_\gamma$  berechnet sich aus der Subtraktion der vom Präkursor aufgenommenen Leistung  $P_{Pr}$  und der an die Umgebung abgegebenen Leistung  $P_{out}$ .

$$P_\gamma = P_{Pr} - P_{out} \quad (6.57)$$

Die abgegebene Leistung  $P_{out}$  berechnet sich aus dem Wärmestrom  $P_\kappa$  (Abschnitt 6.3.2), der Wärmestrahlung  $P_I$  (Abschnitt 6.3.3) und der Thermodiffusion  $P_{Th}$  (Abschnitt 6.3.4).

$$P_{out} = P_{\kappa(T_V, \kappa)} + P_{I(T_V)} + P_{Th(T_V, \rho_R, S_B)} \quad (6.58)$$

Die durch Wärmeleitung abgegebene Leistung  $P_\kappa$  steigt nach Gleichung (6.33) linear mit der Temperaturdifferenz von Stirnseite  $T_{max}$  und Plasmadüsenwand  $T_W$  an und erreicht ihr theoretisches Maximum, wenn  $T_W$  der Raumtemperatur entspricht. Die Wärmestrahlung  $P_I$  berechnet sich nach Gleichung (6.41) über das Polynom vierter Ordnung von der Temperatur der Plasmadüsenwand  $T_W$ . Das theoretische Maximum wird erreicht, wenn die Temperatur der Stirnseite  $T_{max}$  der Plasmadüsenwand  $T_W$  entspricht. Die Berechnung der abgegebenen Leistung erfolgt durch Bestimmen des Minimums und Maximums der Summe von Wärme und Wärmestrahlung. Der Anteil der Thermodiffusion wird hierbei als Konstante angenommen. Für die Berechnung der minimalen Energieabgabe wird ein linearer Temperaturverlauf zwischen Stirnseite des Präkursors und Düseninnenwand mit der Schmelztemperatur als  $T_{max}$  angenommen. Eine mittlere Abschätzung kann durch Annahme der Schmelztemperatur von Aluminium (933 K) an der Düsenwand erfolgen (siehe Abschnitt 6.3.2). Die beispielhafte Berechnung des Leistungsverlustes ist für  $Al_2O_3$  in Bild 80 ausgeführt.



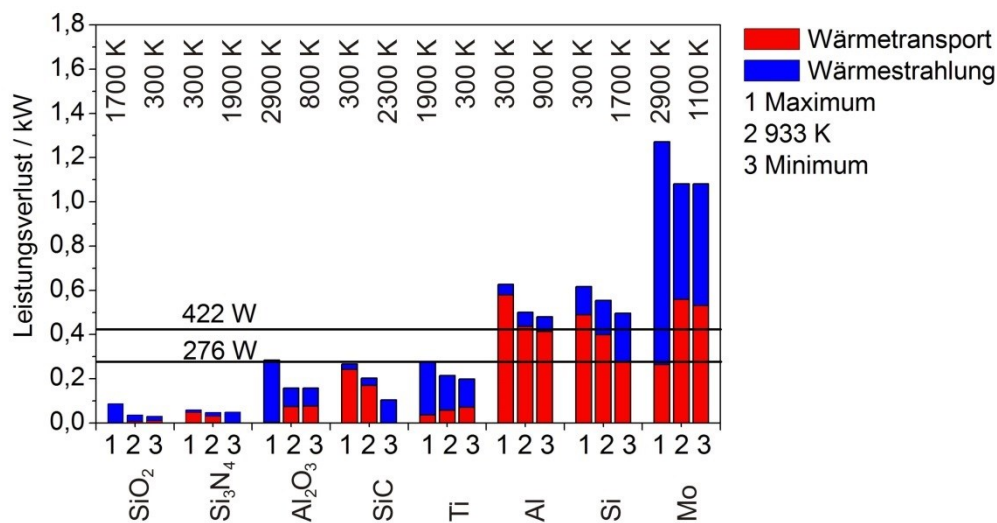
BIAS ID 142136

Bild 80: Beispielhafte Berechnung des minimalen und maximalen Leistungsverlustes des Präkursors, anhand des Wärmetransports (Gleichung (6.33)) und der Wärmestrahlung (Gleichung (6.41)) bei Variation der Düsenwandtemperatur  $T_w$  und der Annahme eines linearen Temperaturverlaufes

Die Berechnungen des minimalen und maximalen Leistungsverlustes der verwendeten Präkursoren bei Annahme der Verdampfungstemperatur an der Stirnseite sind in Bild 81 zusammengefasst. Das experimentell ermittelte Minimum und der theoretisch berechnete Durchschnittswert der aufgenommenen Leistung des Präkursors sind als durchgezogene Linie bei 276 W (experimentell) und 422 W (theoretisch) dargestellt. Das Minimum des Energietransports von 276 W ergibt sich bei einer durchgängigen Erwärmung von Molybdän auf 2000 K.

Der Anteil des Wärmetransports und der Wärmestrahlung am Leistungsverlust ist farblich gekennzeichnet. Die Düsenwandtemperatur  $T_w$  des berechneten minimalen und maximalen Leistungsverlustes ist oberhalb der Balken auf 100 K gerundet angegeben. Man erkennt deutlich, dass die abgegebene Leistung im Fall von Aluminium, Silizium und Molybdän immer oberhalb der eingebrachten Leistung liegt und eine Verdampfung dieser Materialien, auf Basis einer Phasenumwandlung, nicht zu erwarten ist.

Dies ist das zweite Kriterium, nach dem der mögliche Einsatz eines Werkstoffes für die PVD-Abscheidung bestimmt werden kann. Liegt die Leistungsabgabe bei Erreichen der Verdampfungstemperatur oberhalb der maximalen aufgenommenen Leistung ist eine thermische Abscheidung nicht zu erwarten.



BIAS ID 142137

Bild 81: Abschätzung des Leistungsverlustes der Präkursoren durch Berechnung des Minimums und Maximums des Wärmetransportes und der Wärmestrahlung. Die im oberen Bereich angegebenen Temperaturen entsprechen der Düsenwandtemperatur  $T_w$

Die Summe aus Gitterenergie und thermischer Energie der verwendeten Werkstoffe ist in Bild 82 A zusammengefasst. Hierbei kann SiO<sub>2</sub> entweder als Molekül verdampft werden, wodurch eine Energie von 0,18 kJ/mol aufgebracht werden muss, oder die Bindung aufgebrochen werden. Dies hat zur Folge, dass der Energiebedarf auf 1,43 kJ/mol ansteigt. Die Berechnung der Energie für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC erfolgt nach dem Born-Haber-Kreisprozess durch Addition der Bindungsenergie und der Gitterenergie der einzelnen Bestandteile. Durch Anwendung von Gleichung (6.54) und Verwendung des in Bild 81 dargestellten Leistungsverlustes erfolgt die Berechnung der Verdampfungsrate. Die Berechnung der maximalen Verdampfungsrate (schwarzer Balken) wird durch die Annahme des minimalen Leistungsverlustes und Energiebedarfs bei maximaler Leistungsaufnahme durchgeführt. Folglich ist die minimale Verdampfungsrate (blauer Balken) durch Verwenden des maximalen Leistungsverlustes und Energiebedarfs bei minimaler Leistungsaufnahme berechnet.

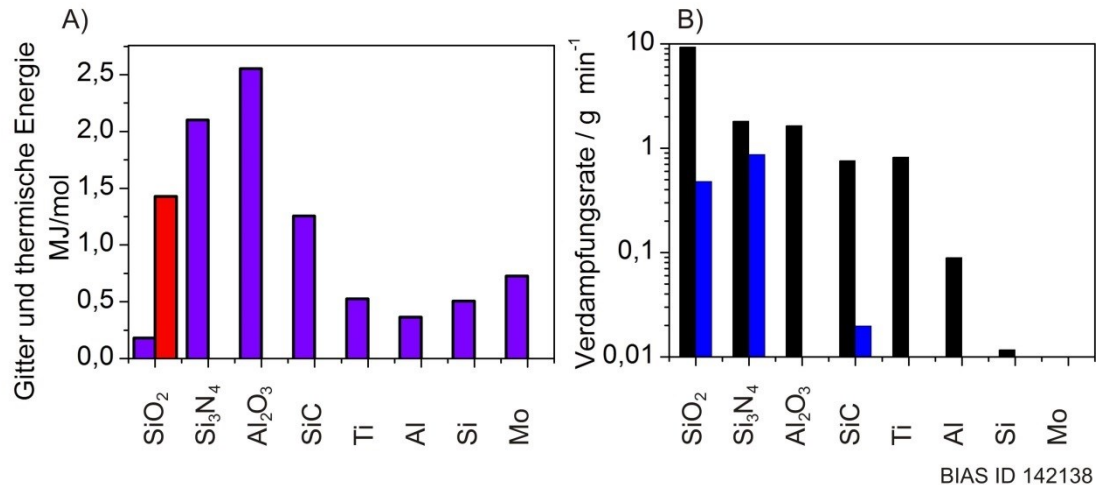


Bild 82: (A) Benötigte Energie um die Werkstoffe durch Erwärmung in die Gasphase zu überführen und (B) die über Gleichung (6.54) und den Leistungsverlust (Bild 81) berechnete maximale (schwarz) und minimale (blau) Verdampfungsrate

## 6.4 Vergleich Verdampfungsrate Modell und Experiment

Das Verdampfen der Präkursoren erfolgt durch die Kombination von thermischem Verdampfen und dem Zerstäuben durch hochenergetische Teilchen. Die experimentelle Validierung kann nur durch die Bestimmung der gesamten Verdampfungsrate  $\Theta_R$  durchgeführt werden, welche formal durch die Summe aus Sputterraten  $\beta_R$  und thermischer Verdampfungsrate  $\gamma_R$  gebildet wird.

$$\Theta_R = \beta_R + \gamma_R \quad (6.59)$$

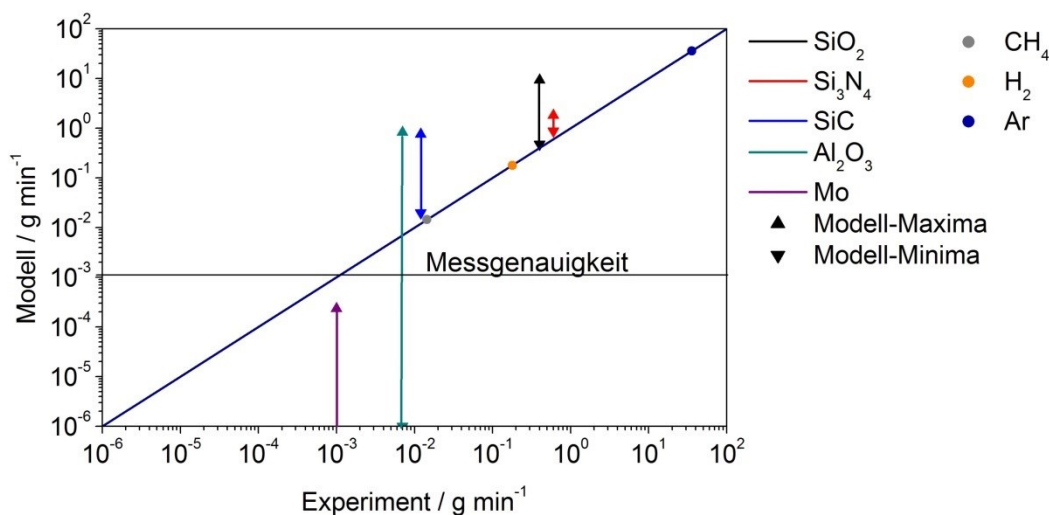
Der Vergleich der experimentell in den Abschnitten 5.2 ermittelten maximal möglichen Verdampfungsraten und der berechneten Verdampfungsraten  $\Theta_R$  ist in Bild 83 zusammengefasst. Die Pfeilspitzen im Diagramm stellen die aus dem Modell ermittelte maximale und minimale Verdampfungsrate der Werkstoffe bei vollständigem Einbringen in den Plasma-Jet dar. Durch eine verminderte Zufuhrsgeschwindigkeit und Positionierung im Plasma kann immer eine verringerte Verdampfungsrate erzielt werden, jedoch keine Steigerung.

Die siliziumhaltigen Präkursoren besitzen auch bei der Annahme eines minimalen Energietransports vom Plasma auf den Präkursor und eines maximalen Energieverlustes eine positive thermische Verdampfungsrate  $\gamma_R$ . Die berechnete thermische Verdampfungsrate liegt hierbei um mehrere Größenordnungen oberhalb der Sputterraten  $\beta_R$ .

Bei der Berechnung des maximalen Energieverlustes erreicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht die Verdampfungstemperatur, wodurch keine thermische Verdampfung eintritt. Die gesamte Verdampfungsrate wird in diesem Fall nur durch die Sputterraten  $\beta_R$  getragen.

Im Fall der Werkstoffe Molybdän, Silizium und Aluminium wird unter keinen Umständen eine thermische Verdampfung durch das Modell vorhergesagt. Die Verdampfungsrate beruht allein auf der durch Zerstäubung hervorgerufenen Abtragsrate des Werkstoffes. Aufgrund des geringen Abtrags ist in Bild 83 nur Molybdän als beispielhaftes Material dargestellt.

Auf der durchgezogenen Linie sind die Gasflussmengen (g/min) von Argon, Methan und Wasserstoff als Punkte abgebildet. Die Unterbrechung des Diamantwachstums bei zu hoher Konzentration von Fremdstoffen in dem Plasma-Jet hat zur Folge, dass die Beimengung des Präkursors nicht oberhalb der Methankonzentration liegen darf. Durch Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit in das Plasma erfüllen die siliziumhaltigen Präkusoren sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dieses Kriterium. Für die Herstellung von Diffusionsbarrieren und Haftvermittler wird hingegen eine Abscheiderate benötigt, welche der Methankonzentration entspricht oder diese übertrifft, was nur durch die Werkstoffe  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ermöglicht wird.



BIAS ID 142141

Bild 83: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsraten

Durch den Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Werte wird deutlich, dass die Verdampfung und Zerstäubung der Werkstoffe durch die minimale Energieaufnahme und maximale Energieabgabe des Systems berechnet werden kann.

Vereinfacht kann die Verdampfungsrate von Werkstoffen durch folgende Annahme abgeschätzt werden: vom Präkursor aufgenommen Leistung  $P_{\text{Pr}}=275 \text{ W}$ , Düsenwand  $T_{\text{W}}=933 \text{ K}$ , Verdampfungstemperatur  $T_{\text{v}}$  an Stirnseite des Präkursors, Sputterausbeute  $Y$  von 0,24 Atome/Ionen, Ionenstrom  $J_{\text{Y}}$  von  $24,5 \text{ A/m}^2$ , Eindringtiefe des Präkursors



$x_{Pr}=0,007$  m, dem Radius des Präkursors  $r_{Pr}=0,0015$  m, der Präkursor Stirnfläche  $A_{Pr}=\pi \cdot r_{Pr}^2$  sowie Vernachlässigung der Thermospannung und Elektroemission.

Die gesamte Verdampfungsrate  $\Theta_R$  ergibt sich dann durch separates Berechnen der Sputterrate  $\beta_R$  und der thermischen Verdampfungsrate  $\gamma_R$ .

$$\Theta_R = \beta_R + \gamma_R \quad (6.60)$$

Die Sputterrate  $\beta_R$  ergibt sich nach Abschnitt 6.2.4 durch Gleichung (6.61).

$$\beta_R = \frac{Y \cdot M_m}{N_A \cdot e} \cdot J_Y \cdot \left( \frac{\kappa_{Mo}}{P_{Pr}} A_{Pr} (T_f - T_W) \cdot \pi \cdot 2 \cdot r_{Pr} \right) \quad (6.61)$$

Die thermische Verdampfungsrate  $\gamma_R$  kann durch Einsetzen der Gleichungen (6.57) und (6.58) in (6.54) über Gleichung (6.62) berechnet werden. Hierbei dürfen jedoch nur positive Werte von  $\gamma_R$  berücksichtigt werden. Ein negativer Wert bedeutet dass keine thermische Verdampfung auftritt.

$$\gamma_R = \frac{P_{Pr} - \left( \frac{\kappa}{x} A_{Pr} (T_v - T_W) + C_2 \left( \frac{C_3^4 x^5}{5} + C_3^3 T_W x^4 + 2 C_3^2 T_W^2 x^3 + 2 C_3 T_W^3 x^2 + T_W^4 x \right) \right)}{\Delta H_\gamma} \quad (6.62)$$

Die Faktoren  $C_2$  und  $C_3$  berechnen sich hierbei durch Gleichung (6.63) und (6.64).

$$C_2 = 2 \sigma_S \pi r_{Pr} \quad (6.63)$$

$$C_3 = \frac{(T_v - T_W)}{x} \quad (6.64)$$

Durch Einsetzen der molaren Masse  $M_m$ , der Schmelztemperatur  $T_f$ , der Verdampfungs-temperatur  $T_v$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und der absoluten Verdampfungsenergie  $\Delta H_\gamma$  ergibt sich hierdurch die materialabhängige gesamte Verdampfungsrate  $\Theta_R$ . Die verwendeten Materialkonstanten und berechneten Verdampfungsraten sind im Anhang in Abschnitt C zusammengefasst.

## 7 Reproduzierbarkeit der Laser-CVD-Synthese

In seiner Dissertation „Grundlagenuntersuchungen zur Laser-Plasma-CVD Synthese von Diamant und amorphen Kohlenstoffen“ von 2002 kam Michael Sebastian auf Grundlage seiner Experimente zu dem Schluss, dass der Laser als Energielieferant ungeeignet ist, da „bei scheinbar gleichbleibenden Prozessparametern das Abscheideergebnis erheblich variiert“ [Seb02](s.107). In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch gezeigt, dass insbesondere durch Entfernen der Prozesskammer qualitativ hochwertige Diamantschichten hergestellt werden können, wenn die Prozessbedingungen genau genug bekannt und regelbar sind.

Der erste systematische Parameter ist der Abstand von Zündkammer (Prozesskopf) und Probe. In den Arbeiten, welche sich mit der Diamantbeschichtung ohne Prozesskammer beschäftigen, wird grundsätzlich ein sehr geringer Abstand von Prozesskopf zu Probe verwendet, ohne dass genauer darauf eingegangen wird. Jedoch wiesen bereits Konov et. al 1998 [Kon98] darauf hin, dass der Einfluss der Atmosphäre beispielsweise in dem von QQC Inc. Patentierten Konzept [Bad02] eine wesentliche Rolle spielen kann. Durch die hier durchgeführten CFD-Simulation wurde gezeigt, dass bei Einbringen von 3,8 kW das ausströmende Gas die Atmosphäre oberhalb der Probe verdrängt, wenn der Abstand von Probe zur Zündkammer nicht größer als 10 mm ist. Bei Vergrößerung des Abstandes strömt Sauerstoff aus der Atmosphäre in die Plasmaflamme, wodurch das Wachstum von Diamant gestört wird. Da die Simulationsergebnisse unabhängig von der Form der eingebrachten Energie sind, kann dieses Ergebnis auf alle Plasma-Jet-Verfahren übertragen werden, welche für eine CVD-Synthese ohne Prozesskammer genutzt werden und deren Gasströmung der hier verwendeten entspricht.

Der zweite systematische Parameter ist die Strahlführung des Lasers sowie das Zuführen der Prozessgase. Aufgrund der 1998 anfänglich von V.I. Konov, A.M. Prokhorov, F. Dausinger, H. Hügel und G. Sepold [Kon98] gemeinschaftlich vorgeschlagenen Prozessaufbaus erfolgte in den Untersuchungen bis 2009 überwiegend eine senkrecht auf die Probe ausgerichtete Laserstrahlführung. In diesem Zusammenhang wies Michael Sebastian jedoch darauf hin, dass sich „während des Prozesses fortwährend die Plasmaorientierung ändert ... da aufgrund der Gasströmung Turbulenzen in der Plasmafackel nicht vermeidbar sind“ [Seb02] (S.107). Auch in den hier durchgeführten Experimenten zeigte sich eine von der Richtung und Menge des Volumenstroms abhängige Turbulenz im Plasma-Jet. Es wurde daher untersucht auf welche Weise ein Plasma-Jet erzeugt werden kann, bei dem die Zugabe von bis 0,0 slm bis 4 slm der Prozessgase eine repro-

duzierbare Verteilung bewirkt. Hierbei zeigte sich, dass die Prozessgase nicht direkt durch den Laserfokus eingeströmt werden dürfen, sondern stattdessen coaxial über eine Düse, welche 3 mm oberhalb des Laserfokus in der Plasmadüse angebracht ist (siehe Bild 40). Diese Anordnung ist jedoch nur mit einer vertikalen Laserstrahlführung möglich, weshalb sie in bisherigen Untersuchungen nicht berücksichtigt wird [Ris12].

Seit 1994 ist bekannt, dass in dem Temperaturbereich von 1070 K bis 1220 K Diamantwachstum in Abhängigkeit der Temperatur mit unterschiedlichen Kristallausprägungen stattfindet. Um eine reproduzierbare und homogene Diamantschicht abscheiden zu können, ist es daher zwingend, eine konstante Oberflächentemperatur zu erreichen. Insbesondere (1) „der hohe Temperaturunterschied von mehreren 100 °C pro Zentimeter“, (2) „die starke Substratkühlung“ und (3) „die Positioniergenauigkeit“, welche im „Bereich einiger Millimeter“ liegt, führen in den Untersuchungen von Michael Sebastian zu einer nicht ausreichend kontrollierbaren Oberflächentemperatur und Diamantsynthese. Durch den Verzicht auf eine Prozesskammer und der hiermit einhergehenden hohe Flexibilität aufgrund der Entkopplung von Prozesskopf (Zündkammer) und Probenhalterung konnten diese Probleme gelöst werden. Insbesondere durch das Einbringen eines Wärmewiderstandes von 0,34 K/W zwischen die Probe und die auf 520 K temperaturstabilisierte Halterung ist es möglich, die Laserleistung als Regelungsgröße für Substrattemperaturen von 1070 K bis 1220 K zu verwenden. Hierbei wurde gezeigt, dass die Synthesebedingungen mit Laserleistungen von 3340 W bis zu dem Leistungsmaximum von 6000 W mit Prozessgasvolumen von 1,5 slm bis 4,0 slm über Gleichung (5.8) bereitgestellt werden können.

Die Stabilität und Reproduzierbarkeit der hier untersuchten laserbasierten CVD-Synthese wird besonders dadurch deutlich, dass kein Prüfsystem gefunden werden konnte, welches einen Unterschied in den hergestellten Schichten zeigt. In einem Ball-on-Plate-Test konnte bei der Untersuchung von 15 identischen Diamantschichten selbst nach 120 h Prüfdauer kein abweichendes Verschleißverhalten beobachtet werden. Um ein Qualitätskriterium der Schichten zu generieren, musste daher eine Verschlechterung der Kristallstruktur durch Zugabe von Stickstoff mit bis zu 0,06 slm erfolgen. Durch die Auswirkung auf die Kristallstruktur zeigt die geringe prozentuale Beimengung des Gasvolumens von unter 0,01 % einerseits, dass die Prozessparameter gut kontrolliert werden und andererseits, dass geringe unkontrollierte Abweichungen eine „erheblich Variation“ hervorrufen können.

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit „Lokale Diamantsynthese durch einen laserbasierten atmosphärischen CVD-PVD-Prozess“ wurde durch die Entwicklung von zwei Prozessen, deren Zusammenführung, Modellierung und Validierung eine angepasste Herstellung von Diamantschichten ermöglicht.

Als Grundlage sind die Einflussgrößen des laserbasierten CVD-Prozesses identifiziert worden. Hierdurch konnten die Wechselwirkung mit der Atmosphäre, der Energieübertrag von dem Plasma-Jet auf die Probe und die Zusammensetzung des Plasma-Jets bestimmt werden. Dies ermöglicht eine Kontrolle der elementaren Bestandteile des Plasmas, des Wärmetransports sowie der Oberflächentemperatur. Durch die Kenntnis des Prozessfensters und der Reaktion auf Störfaktoren wurde eine geregelte CVD-Synthese realisiert, mit deren Hilfe das Aufwachsen kreisrunder Diamantschichten auf unbehandelten Substraten ermöglicht wird.

Die Abscheidung von Schichten durch die Anwendung eines laserbasierten atmosphärischen PVD-Prozesses erforderte die Kenntnis der Verdampfungsrate von unterschiedlichen Ausgangswerkstoffen. Um ein Verständnis hierfür zu erhalten, wurde ein analytisches Modell aufgestellt, welches die Verdampfungsrate anhand von Werkstoffeigenschaften und der Zusammensetzung des Plasmas bestimmt. Die Validierung dieses Modells erfolgte durch experimentelle Untersuchungen der Werkstoffe Mo, Al,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .

Auf Basis der ermittelten Verdampfungsraten der verschiedenen Ausgangsstoffe und den Prozessbedingungen für die CVD-Synthese konnten verschiedene Schichtsysteme auf den Probenwerkstoffen Molybdän und Stahl realisiert werden. Insbesondere durch die Verdampfung von SiC und die anschließende Diamantbeschichtung konnte nachgewiesen werden, dass mehrlagige Schichten mit dem entwickelten Verfahren möglich sind.

Um schlussendlich das Anwendungsspektrum zu verdeutlichen, wurden Untersuchungen zu modifizierten Diamantschichtsystemen durchgeführt. Hierfür wurde während der CVD-Synthese der PVD-Prozess mit den Präkursoren  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  zugeschaltet. Dies ermöglichte das Einbinden von Aluminium und Silizium mit Konzentrationen von 0,42 Atom % und 1,52 Atom % in die wachsenden Diamantschichten ohne dessen kristallinen Charakter zu verlieren.



## 9 Literatur

- [Afz14] Afzal, M.; Ajmal, M.; Khan, A. N.; Hussain, A.; Akhter, R.: Surface modification of air plasma spraying WC–12%Co cermet coating by laser melting technique. *Optics & Laser Technology*, 56 (0) (2014) 202 – 206
- [age92] Agenda 21 Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung, Rio de Janeiro (1992)
- [Agu99] Aguilera, J.; Aragón, C.: A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. *Applied Physics A*, 69 (1) (1999) 475 – 478
- [aif05] Entwicklung und Qualitätssicherung stabiler Diamant-beschichteter Elektroden für neuartige elektrochemische Prozesse (2003 - 2005)
- [Ale99] Aleksov, A.; Vescan, A.; Kunze, M.; Gluche, P.; Ebert, W.; Kohn, E.; Bergmeier, A.; Dollinger, G.: Diamond junction FETs based on delta-doped channels. *Diamond and Related Materials*, 8 (2–5) (1999) 941 – 945
- [Ale04] Aleksov, A.; Kubovic, M.; Kasu, M.; Schmid, P.; Grobe, D.; Ertl, S.; Schreck, M.; Stritzker, B.; Kohn, E.: Diamond-based electronics for {RF} applications. *Diamond and Related Materials*, 13 (2) (2004) 233 – 240. Carbon Materials for Active Electronics. Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting 2003
- [Ali00] Ali, N.; Ahmed, W.; Rego, C.; Fan, Q.: Chromium interlayers as a tool for enhancing diamond adhesion on copper. *Diamond and Related Materials*, 9 (8) (2000) 1464 – 1470
- [Bac91] Bachmann, P. K.; Leers, D.; Lydtin, H.: Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 1 (1) (1991) 1 – 12
- [Bad02] Badzian, A.; Roy, R.; Badzian, T.; Drawl, W.; Mistry, P.; Turchan, M.: Diamond coatings deposited on WC-Co substrate by multiple laser, US Patent 6,370,165 (2002)
- [Bar05] Barzen, I.; Brand, J.; Dittrich, K.-H.; Enke, K.; Feuchter, P.: VDI 2840 Kohlenstoffsichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf (2005)

- [Bei07] Beilis, I. I.: Laser plasma generation and plasma interaction with ablative target. *Laser and Particle Beams*, 25 (2007) 53 – 63
- [Ben07] Benzel, H.; Illing, M.; Laermer, F.; Kronmueller, S.; Farber, P.; Armbruster, S.; Lammel, G.; Reichenbach, R.; Schelling, C.; Feyh, A.: Verfahren zur Herstellung eines Siliziumsubstrats mit veränderten Oberflächeneigenschaften sowie ein derartiges Siliziumsubstrat, DE Patent App. DE200,610,028,921 (2007)
- [Bha01] Bhattacharyya, S.; Auciello, O.; Birrell, J.; Carlisle, J. A.; Curtiss, L. A.; Goyette, A. N.; Gruen, D. M.; Krauss, A. R.; Schlueter, J.; Sumant, A.; Zapol, P.: Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films. *Applied Physics Letters*, 79 (10) (2001) 1441 – 1443
- [Bin99] Binder, H.: Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten. Hirzel (1999)
- [Bir62] Birman, J. L.: Space Group Selection Rules: Diamond and Zinc Blende. *Phys. Rev.*, 127 (1962) 1093 – 1106
- [Bla98] Blank, V.; Popov, M.; Pivovarov, G.; Lvova, N.; Gogolinsky, K.; Reshetov, V.: Ultrahard and superhard phases of fullerite C60: Comparison with diamond on hardness and wear. *Diamond and Related Materials*, 7 (2–5) (1998) 427 – 431
- [bmb14] Produktionstechnik zur Erzeugung funktionaler Oberflächen, BMBF 02 PU 1050 (2014)
- [Bob08a] Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Immich, P.; Pinero, C.; Goebbels, N.; Krämer, A.: PVD – Eine Erfolgsgeschichte mit Zukunft. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 39 (1) (2008) 5 – 12
- [Bob08b] Bobzin, K.; Ernst, F.; Richardt, K.; Schlaefel, T.; Verpoort, C.; Flores, G.: Thermal spraying of cylinder bores with the Plasma Transferred Wire Arc process. *Surface and Coatings Technology*, 202 (18) (2008) 4438 – 4443
- [Bou94] Boulos, I.; Fauchais, P.; Pfender, E.: *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications Volume 1, Band 1*. Plenum Press, New York (1994)
- [Bra97] Braz, O.; Kasugai, A.; Sakamoto, K.; Takahashi, K.; Tsuneoka, M.; Imai, T.; Thumm, M.: High power 170 GHz test of CVD diamond for ECH window. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 18 (8) (1997) 1495 – 1503



- [Bui02] Buijnsters, J.; Shankar, P.; Fleischer, W.; van Enkevort, W.; Schermer, J.; ter Meulen, J.: {CVD} diamond deposition on steel using arc-plated chromium nitride interlayers. 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Diamond and Related Materials, 11 (3–6) (2002) 536 – 544
- [Bui04] Buijnsters, J.; Shankar, P.; van Enkevort, W.; Schermer, J.; ter Meulen, J.: The adhesion of hot-filament {CVD} diamond films on {AISI} type 316 austenitic stainless steel. Diamond and Related Materials, 13 (4–8) (2004) 848 – 857. 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide
- [Cab08] Cabral, G.; Gäbler, J.; Lindner, J.; Grácio, J.; Polini, R.: A study of diamond film deposition on WC–Co inserts for graphite machining: Effectiveness of SiC interlayers prepared by HFCVD. Diamond and Related Materials, 17 (6) (2008) 1008 – 1014
- [Cel91] Celii, F. G.; Butler, J. E.: Diamond Chemical Vapor Deposition. Annual Review of Physical Chemistry, 42 (1) (1991) 643 – 684
- [Che95] Chen, C.-F.; Chen, S. H.: Electrical properties of boron-doped diamond films after annealing treatment. Diamond and Related Materials, 4 (4) (1995) 451 – 455
- [Che07] Chen, G.; Lan, H.; Li, B.; Dai, F.; Askari, S.; Song, J.; Hei, L.; Tang, W.; Lu, F.: Growth feature of layered self-standing diamond films by DC arc plasma jet CVD. Journal of Crystal Growth, 309 (1) (2007) 86 – 92
- [Cho93] Choi, B. I.; Anderson, A. C.; Westerheim, A. C.; Flik, M. I.: Insitu substrate temperature measurement in high-Tc superconducting film deposition. Journal of Vacuum Science & Technology A, 11 (6) (1993) 3020 – 3025
- [Chu07] Chung, H.-Y.; Weinberger, M. B.; Levine, J. B.; Kavner, A.; Yang, J.-M.; Tolbert, S. H.; Kaner, R. B.: Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure. Science, 316 (5823) (2007) 436 – 439
- [Cui14] Cui, Y.-X.; Shen, B.; Sun, F.-H.: Influence of amorphous ceramic interlayers on tribological properties of CVD diamond films. Applied Surface Science, 313 (0) (2014) 918 – 925
- [Dav94] Davies, G.: Properties and growth of diamond. EMIS datareviews series. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers (1994)

- [Din10] DIN: EN 1071-13:2010-07 Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 13: Determination of wear rate by the pin-on-disk method (2010)
- [Din12] DIN: 55657:2012-08 Haftfestigkeit von Beschichtungen: Prüfverfahren. DIN-Taschenbuch. Beuth Verlag GmbH (2012)
- [Ehl75] Ehler, A. W.: High energy ions from a CO<sub>2</sub> laser produced plasma. *Journal of Applied Physics*, 46 (6) (1975) 2464 – 2467
- [Ell00] Elliott, M.; May, P.; Petherbridge, J.; Leeds, S.; Ashfold, M.; Wang, W.: Optical emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> plasmas. *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 311 – 316
- [End96] Endler, I.; Leonhardt, A.; Scheibe, H.-J.; Born, R.: Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Proceedings of the 6th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials Part 1, Diamond and Related Materials*, 5 (3–5) (1996) 299 – 303
- [Fan98] Fan, Q. H.; Fernandes, A.; Gracio, J.: Diamond coating on steel with a titanium interlayer. *Diamond and Related Materials*, 7 (2–5) (1998) 603 – 606
- [Fan99] Fan, Q.; Fernandes, A.; Pereira, E.; Grácio, J.: Adhesion of diamond coatings on steel and copper with a titanium interlayer. *Diamond and Related Materials*, 8 (8–9) (1999) 1549 – 1554
- [Fer00] Ferrari, A. C.; Robertson, J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095 – 14107
- [Fer04] Ferrari, A. C.; Robertson, J.: Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362 (1824) (2004) 2477 – 2512
- [Fin57] Finkelburg, W.; Peters, T.: *Kontinuierliche Spektren. Spektroskopie II, Band 5-28*, 79–204. Springer Berlin Heidelberg (1957)
- [Fry03] Fryda, M.; Matthée, T.; Mulcahy, S.; Hofer, M.; Schafer, L.; Troster, I.: Applications of DIACHEM electrodes in electrolytic water treatment. *Interface*, 12 (1) (2003) 40 – 44
- [Ger03] Gerthsen, C.; Meschede, D.: *Gerthsen Physik. Springer-Lehrbuch*. Springer (2003)

- [Gic01] Gicquel, A.; Hassouni, K.; Silva, F.; Achard, J.: CVD diamond films: from growth to applications. *Current Applied Physics*, 1 (6) (2001) 479 – 496
- [Goo97] Goodson, K. E.; Kurabayashi, K.; Pease, R. F. W.: Improved heat sinking for laser-diode arrays using microchannels in CVD diamond. *Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part B: Advanced Packaging, IEEE Transactions on*, 20 (1) (1997) 104 – 109
- [Gra00] Granger, M. C.; Witek, M.; Xu, J.; Wang, J.; Hupert, M.; Hanks, A.; Koppang, M.; Butler, J.; Lucazeau, G.; Mermoux, M.; Strojek, J.; Swain, G.: Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. *Analytical Chemistry*, 72 (16) (2000) 3793 – 3804
- [Gun96] Gunnars, J.; Alahelsten, A.: Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure. *Surface and Coatings Technology*, 80 (3) (1996) 303 – 312
- [Haa04] Haas, A.; Hödl, L.; Schneider, H.; Fluck, E.: *Diamant. Zauber und Geschichte eines Wunders der Natur, Band 3*. Springer-Verlag, 3 Auflage (2004)
- [Hei14] Hei, H.; Shen, Y.; Ma, J.; Li, X.; Yu, S.; Tang, B.; Tang, W.: Effect of substrate temperature on SiC interlayers for diamond coatings deposition on WC-Co substrates. *Vacuum*, 109 (0) (2014) 15 – 20
- [Hir90] Hirose, Y.; Amanuma, S.; Komaki, K.: The synthesis of high-quality diamond in combustion flames. *Journal of Applied Physics*, 68 (12) (1990) 6401 – 6405
- [ISO09] ISO: EN ISO 643:2003 Steels - Micrographic determination of the apparent grain size (2009)
- [Jam96] Jamison, K.; Schmidt, H.: Doped diamond laser (1996). US Patent 5,504,767
- [Kam83] Kamo, M.; Sato, Y.; Matsumoto, S.; Setaka, N.: Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of Crystal Growth*, 62 (3) (1983) 642 – 644
- [Kir07] Kirchhoff, P.: Gutes Gewissen bei Tiffany & Co. *Frankfurter allgemeine Zeitung*, Online URL: <http://www.faz.net/aktuell/rhein-main/wirtschaft/juweliere-gutes-gewissen-bei-tiffany-co-1407752.html>
- [Koe09] Koeck, F. A.; Nemanich, R. J.; Lazea, A.; Haenen, K.: Thermionic electron emission from low work-function phosphorus doped diamond films. *Proceed-*

- ings of Diamond 2008, the 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Diamond and Related Materials, 18 (5–8) (2009) 789 – 791
- [Koi98] Koizumi, S.; Kamo, M.; Sato, Y.; Mita, S.; Sawabe, A.; Reznik, A.; Uzan-Saguy, C.; Kalish, R.: Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, 7 (2–5) (1998) 540 – 544
- [Kon98] Konov, V.; Prokhorov, A.; Uglov, S.; Bolshakov, A.; Leontiev, I.; Dausinger, F.; Hügel, H.; Angstenberger, B.; Sepold, G.; Metev, S.: CO<sub>2</sub> laser-induced plasma CVD synthesis of diamond. *Applied Physics A*, 66 (5) (1998) 575 – 578
- [LC03] Lévy-Clément, C.; Ndao, N.; Katty, A.; Bernard, M.; Deneuville, A.; Comninellis, C.; Fujishima, A.: Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater. 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, *Diamond and Related Materials*, 12 (3–7) (2003) 606 – 612
- [Li09] Li, Y.; Tang, Y.; Yang, Q.; Xiao, C.; Hirose, A.: Diamond deposition on steel substrates with an Al interlayer. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 (2) (2009) 417 – 420. *International Conference on the Science of Hard Materials - 9*
- [Li10] Li, C.: 7 - Thermal spraying of light alloys. H. Dong, Herausgeber, *Surface Engineering of Light Alloys*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 184–241. Woodhead Publishing (2010)
- [Lia08] Liang, Q.; Stanishevsky, A.; Vohra, Y. K.: Tribological properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films. *Thin Solid Films*, 517 (2) (2008) 800 – 804
- [Lie05] Lieberman, M.; Lichtenberg, A.: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley (2005)
- [Lig66] Lightowers, E. C.; Collins, A. T.: Electrical-Transport Measurements on Synthetic Semiconducting Diamond. *Phys. Rev.*, 151 (1966) 685 – 688
- [Lod13] Lodes, M. A.; Sailer, S.; Rosiwal, S. M.; Singer, R. F.: Adhesive bonding and brazing of nanocrystalline diamond foil onto different substrate materials. *Applied Surface Science*, 282 (0) (2013) 335 – 341
- [Lu06] Lu, W. Z.; Zuo, D. W.; Wang, M.; Xu, F.; Li, X. F.: Study on EDM Polishing of CVD Diamond Films. *Key Engineering Materials*, 315-316

- [Luo99] Luo, S.; Liao, Y.; Tsai, Y.: Wear characteristics in turning high hardness alloy steel by ceramic and CBN tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 88 (1–3) (1999) 114 – 121
- [Mal99] Mallika, K.; Komanduri, R.: Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD. *Wear*, 224 (2) (1999) 245 – 266
- [Mas96] Massart, M.; Union, P.; Scarsbrook, G. A.; Sussmann, R. S.; Muys, P. F.: CVD-grown diamond: a new material for high-power CO<sub>2</sub> lasers. *Proc. SPIE*, 2714 (1996) 177 – 184
- [Mat82] Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, N.: Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *Journal of Materials Science*, 17 (11) (1982) 3106 – 3112
- [May00] May, P. W.: Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358 (1766) (2000) 473 – 495
- [Mer95] Merziger, G.; Wirth, T.: *Repetitorium der höheren Mathematik*. Feldmann (1995)
- [MH07] Martinez-Huitle, C. A.: Conductive diamond electrodes for water purification. *Materials Research*, 10 (2007) 419 – 424
- [Mil13] Mildren, R.; Rabeau, J.: *Optical Engineering of Diamond*. Wiley (2013)
- [Mor08] Morales, J.; Apátiga, M.; Castaño, V. M.: Tequila's diamond surprise. *New Scientist*, 198 (2661) (2008) 29
- [Mor14] Mortimer, C.; Müller, U.; Beck, J.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Thieme (2014)
- [Nev01] Neves, A. J.; Nazaré, M. H.: *Properties, Growth and Applications of Diamond*. EMIS datareviews series. Institution of Electrical Engineers (2001)
- [ÖNR94] ÖNROM: Tribotechnik - Prüfung von Reibung und Verschleiß - Modellversuch: System Kugel-Scheibe (1994)
- [Oht90] Ohtake, N.; Yoshikawa, M.: Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (2) (1990) 717 – 722

- [Pac00] Pace, E.; Benedetto, R. D.; Scuderi, S.: Fast stable visible-blind and highly sensitive CVD diamond UV photodetectors for laboratory and space applications. *Diamond and Related Materials*, 9 (3–6) (2000) 987 – 993
- [Pec67] Peckham, G.: The phonon dispersion relation for diamond. *Solid State Communications*, 5 (4) (1967) 311 – 313
- [Pel05] Pelster, R.; Pieper, R.; Hüttl, I.: Thermospannung - viel genutzt und fast immer falsch erklärt. *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule*, 1 (2005) 10 – 22
- [per02] Perspektiven für Deutschland, Unsere Strategie für eine nachhaltige Entwicklung (2002) online URL: <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Anlagen/2006-2007/perspektiven-fuer-deutschland-langfassung.pdf>
- [Ple14] Pleiger: ZnSe Linsen Laserverschleißteile (2014)
- [Pol06] Polini, R.; Mantini, F. P.; Braic, M.; Amar, M.; Ahmed, W.; Taylor, H.: Effects of Ti- and Zr-based interlayer coatings on the hot filament chemical vapour deposition of diamond on high speed steel. *ICMCTF 2005 Proceedings of the 32nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, Thin Solid Films*, 494 (1–2) (2006) 116 – 122
- [Pri94] Prijaya, N. A.; Angus, J. C.; Bachmann, P. K.: Thermochemical computation of the diamond deposition domain. *Diamond and Related Materials*, 3 (1–2) (1994) 129 – 136
- [Pri02] Prins, J. F.: Implantation-doping of diamond with B<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> and O<sup>+</sup> ions using low temperature annealing. *12th European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Diamond and Related Materials*, 11 (3–6) (2002) 612 – 617
- [Pri14] Prieske, M.; Schwander, M.: Messergebnisse aus dem Projekt "Schmierstofffreies Tiefziehen von Aluminiumblechen für den Karosseriebau" (2014)
- [Pro14] Produktdatenblatt: 1.1.2.6 High Power Thermal Sensors, Ophir Optronics Solutions Ltd (2014)
- [Ram30] Ramaswamy, C.: Raman Effect in Diamond. *NATURE*, 125 (3158) (1930) 704
- [Reb93] Rebello, J. H. D.; Subramaniam, V. V.; Sudarshan, T. S.: Diamond growth by laser-driven reactions in a CO/H<sub>2</sub> mixture. *Applied Physics Letters*, 62 (8) (1993) 899 – 901

- [Reb94] Rebello, J. H. D.; Subramanian, V. V.: Diamond synthesis at low temperatures. *JOM*, 46 (7) (1994) 60 – 63
- [Ric72] Riccardo, T.; Luigi, P.; Giuseppe, Z.: Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn. *The Journal of Chemical Physics*, 56 (3) (1972) 1022 – 1039
- [Ris12] Risti, G. S.; Trtica, M. S.; Miljani, A. S.: Diamond synthesis by lasers: recent progress. *Química Nova*, 35 (2012) 1417 – 1422
- [Sam96] Samlenski, R.; Haug, C.; Brenn, R.; Wild, C.; Locher, R.; Koidl, P.: Characterisation and lattice location of nitrogen and boron in homoepitaxial CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 5 (9) (1996) 947 – 951
- [Saw88] Sawabe, A.; Yasuda, H.; Inuzuka, T.; Suzuki, K.: Growth of diamond thin films in a DC discharge plasma. *Applied Surface Science*, 33 – 34 (0) (1988) 539 – 545
- [Sch84] Schwarz, K. H.: *Lehrbuch der Mineralogie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1984)
- [Sch05] Schwarz, J.; Meteva, K.; Grigat, A.; Schubnov, A.; Metev, S.; Vollertsen, F.: Synthesis of diamond coatings on tungsten carbide with photon plasmatron. *Proceedings of Diamond 2004, the 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Diamond and Related Materials*, 14 (3–7) (2005) 302 – 307
- [Sch07] Schade, A.: *Reibung und Verschleiß von CVD-Diamantschichten in trockenen flächigen Gleitkontakten*. Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg (2007)
- [Sch11] Schwander, M.; Partes, K.: A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and Related Materials*, 20 (9) (2011) 1287 – 1301
- [Sch12] Schwander, M.; Partes, K.: Einfluss von Stickstoff auf die Struktur von polykristallinen CVD-Diamanten. *Tagungsband zum 15. Werkstofftechnischen Kolloquium*, 047 (47) (2012) 265 – 273
- [Sch13] Schwander, M.; Partes, K.; Vollertsen, F.: *Micro Metal Forming. Lecture Notes in Production Engineering*. Springer (2013) S.289 – S.310
- [Sch14a] Schwander, M.; Füller, D.; Köhler, H.; Feuerhahn, F.; da Silva, M.; Prieske, M.; Vollertsen, F.: Pre-selection of laser-processed materials for dry forming



- tools by means of a dry oscillating ball-on-disc test. *Production Engineering*, 1 (2014) 1 – 9
- [Sch14b] Schwander, M.; Vollertsen, F.: In situ doping of diamond coatings with silicon, aluminum and titanium through a modified laser-based CVD process. *Diamond and Related Materials*, 41 (2014) 41 – 48
- [Seb02] Sebastian, M.: Grundlagenuntersuchungen zur Laser-Plasma-CVD Synthese von Diamant und amorphen Kohlenstoffen. Dissertation, Universität Stuttgart (2002)
- [Smi13] Smith, E.; Dent, G.: *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Wiley (2013)
- [Som10] Sommer, K.; Heinz, R.; Schöfer, J.: *Verschleiß Metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen Sicher Beurteilen*. Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden (2010)
- [Spe14] Specs: Useful Information and Facts about the Practice of Sputtering (2014); URL: <http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/IQE11-35/sputter-info.pdf>
- [Spi00] Spitsyn, B. V.; Bouilov, L. L.; Alexenko, A. E.: Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD. *Brazilian Journal of Physics*, 30 (3) (2000) 9
- [Sui08] Suilik, S. B. A.; Ohshima, M.; Tetsui, T.; Hasezaki, K.: Preparation of CVD diamond coatings on gamma titanium aluminide using MPECVD with various interlayers. *Vacuum*, 82 (11) (2008) 1325 – 1331
- [Sus98] Sussmann, R.; Brandon, J.; Coe, S.; Pickles, C.; Sweeney, C.; Wasenczuk, A.; Wort, C.; Dodge, C.: CVD diamond: a new engineering material for thermal, dielectric and optical applications. *Industrial Diamond Review*, 58 (578) (1998) 69–77
- [Sus09] Sussmann, R.: *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications. Wiley (2009)
- [Suz03] Suzuki, M.; Watanabe, T.; Tanaka, A.; Koga, Y.: Tribological properties of diamond-like carbon films produced by different deposition techniques. *Diamond and Related Materials*, 12 (10–11) (2003) 2061 – 2065. Proceedings of the 8th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-8 )

- [TA02] Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Santos, L. V.; Diniz, A. V.; Moro, J. R.; Leite, N. F.: Very adherent CVD diamond film on modified molybdenum surface. 12th European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Diamond and Related Materials, 11 (3–6) (2002) 532 – 535
- [Tak01] Takahashi, H.; Kamiya, S.; Saka, M.; Abé, H.: Fracture toughness of the interface between CVD diamond film and silicon substrate in the relation with methane concentration in the source gas mixture. 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Diamond and Related Materials, 10 (3–7) (2001) 760 – 764
- [Tea13] Team, N. A.: NIST Atomic Spectra Database (version 5.0), Online. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2013) URL: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [Tho01] Thomas, L.; Maillé, L.; Badie, J.; Ducarroir, M.: Microwave plasma chemical vapour deposition of tetramethylsilane: correlations between optical emission spectroscopy and film characteristics. Proceedings of the 7th International Conference on Plasma Surface Engineering, Surface and Coatings Technology, 142 – 144 (0) (2001) 314 – 320
- [Tre13] Trentmann, N.: Künstliche Diamanten setzen Juweliere unter Druck. Die Welt, Online (2013) URL: <http://www.welt.de/wirtschaft/article120305588/Kuenstliche-Diamanten-setzen-Juweliere-unter-Druck.html>
- [Ued08] Ueda, K.; Kasu, M.: High-pressure and high-temperature annealing of diamond ion-implanted with various elements. Proceedings of Diamond 2007, the 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Diamond and Related Materials, 17 (7–10) (2008) 1269 – 1272
- [Ued09] Ueda, K.; Kasu, M.: Beryllium-doped single-crystal diamond grown by microwave plasma CVD. NDNC 2008 Proceedings of the International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2008, Diamond and Related Materials, 18 (2–3) (2009) 121 – 123
- [Van96] Vandavelde, T.; Nesladek, M.; Quaeyhaegens, C.; Stals, L.: Optical emission spectroscopy of the plasma during CVD diamond growth with nitrogen addi-

- tion. 23rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, Thin Solid Films, 290 – 291 (0) (1996) 143 – 147
- [Van99] Vandevelde, T.; Wu, T.; Quaeys, C.; Vlekken, J.; D’Oliesslaeger, M.; Stals, L.: Correlation between the OES plasma composition and the diamond film properties during microwave PA-CVD with nitrogen addition. Thin Solid Films, 340 (1–2) (1999) 159 – 163
- [Vei88] Veisfeld, N.; Geller, J. D.: Ion sputtering yield measurements for submicrometer thin films. Journal of Vacuum Science & Technology A, 6 (3) (1988) 2077 – 2081
- [Ak12] A. von Keudell: Vorlesungsskript: Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung (2012) online URL: <http://www.ep2.ruhr-uni-bochum.de/mam/content/skriptpww.pdf>
- [Vol10] Vollertsen, F.; Partes, K.; Schubnov, A.: Thin nanocrystalline diamond films deposited by LaPlas-CVD at atmospheric pressure. Production Engineering, 4 (1) (2010) 9 – 14
- [Wan09] Wang, Z.; Lu, C.; Li, J.; Gu, C.: Influence of growth pressure on the electrical properties of boron-doped polycrystalline diamond films. Applied Surface Science, 255 (23) (2009) 9522 – 9525
- [Wan12] Wang, Z.; Dong, L.; Wang, D.; Dong, Y.: Study of HPHT single crystal diamond as precision cutting tool material. Precision Engineering, 36 (1) (2012) 162 – 167
- [Wan13] Wang, X.; Lin, Z.; Zhang, T.; Shen, B.; Sun, F.: Fabrication and application of boron-doped diamond coated rectangular-hole shaped drawing dies. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41 (0) (2013) 422 – 431
- [War67] Warren, J. L.; Yarnell, J. L.; Dolling, G.; Cowley, R. A.: Lattice Dynamics of Diamond. Phys. Rev., 158 (1967) 805 – 808
- [Wei02] Weigand, T.: Vergleich verschiedener Antriebskonzepte der Luft- und Raumfahrt. Diplomarbeit, FH Ravensburg-Weingarten (2002)
- [Wei10] Wei, Q.-P.; Yu, Z.; Ashfold, M. N.; Ma, L.; Chen, Z.: Fretting wear and electrochemical corrosion of well-adhered CVD diamond films deposited on steel substrates with a WC–Co interlayer. Diamond and Related Materials, 19 (10) (2010) 1144 – 1152

- [Wer98] Werner, M.; Locher, R.: Growth and application of undoped and doped diamond films. *Reports on Progress in Physics*, 61 (12) (1998) 1665
- [Wil94] Wild, C.; Kohl, R.; Herres, N.; Müller-Sebert, W.; Koidl, P.: Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. *Proceedings of the 4th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials, Diamond and Related Materials*, 3 (4–6) (1994) 373 – 381
- [Win11] Windom, B.; Sawyer, W.; Hahn, D.: A Raman Spectroscopic Study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: Applications to Tribological Systems. *Tribology Letters*, 42 (3) (2011) 301 – 310
- [YC12] Yiqing Chen, L. Z.: *Polishing of Diamond Materials*. Springer-Verlag (2012)
- [Zha93] Zhang, X.; Guo, J.; Yao, Y.; Wang, R.; Chen, G.; Zhou, W.; Yu, S.: p-Type doping of diamond films with a novel organoboron source. *Applied Physics A*, 56 (5) (1993) 425 – 428
- [Zha99] Zhang, H.-X.; Jiang, Y.-B.; Meng, Q.-B.; Fei, Y.-J.; Zhu, P.-R.; Lin, Z.; an Feng, K.: The effect of boron ion implantation and annealing on the microstructure and electrical characteristics of the diamond films. *Applied Surface Science*, 150 (1–4) (1999) 43 – 46
- [Zha13a] Zhang, J.; Wang, X.; Shen, B.; Sun, F.: Effect of boron and silicon doping on improving the cutting performance of CVD diamond coated cutting tools in machining CFRP. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41 (0) (2013) 285 – 292
- [Zha13b] Zhao, X.; Ye, Z.: Microstructure and wear resistance of molybdenum based amorphous nanocrystalline alloy coating fabricated by atmospheric plasma spraying. *Proceedings of the 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2011), Surface and Coatings Technology*, 228, Supplement 1 (0) (2013) 266 – 270
- [Zha14] Zhang, S.; Wang, X.; He, M.; Jiang, Y.; Zhang, B.; Hang, W.; Huang, B.: Laser-induced plasma temperature. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 97 (0) (2014) 13 – 33
- [Ziv13] Zivcova, Z. V.; Frank, O.; Petrak, V.; Tarabkova, H.; Vacik, J.; Nesladek, M.; Kavan, L.: Electrochemistry and in situ Raman spectroelectrochemistry of low and high quality boron doped diamond layers in aqueous electrolyte solution. *Electrochimica Acta*, 87 (0) (2013) 518 – 525

## Anhang

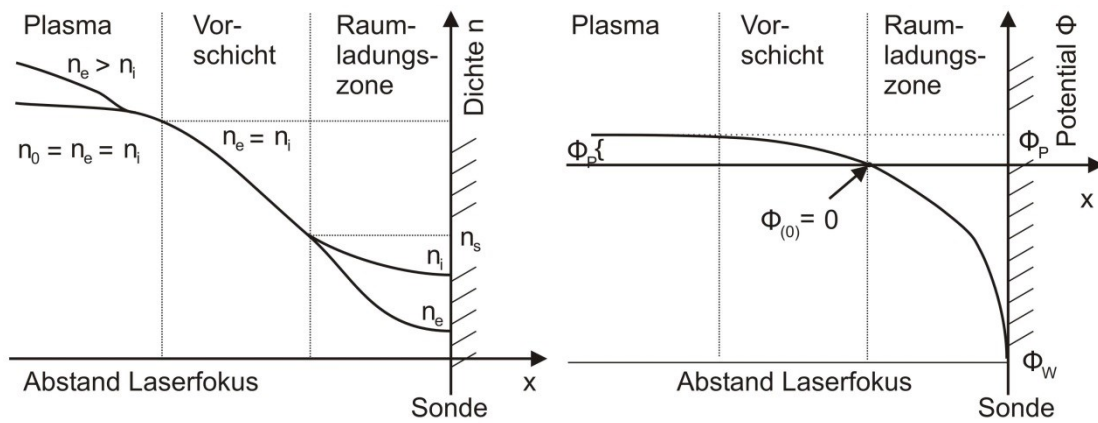
### A. Mathematische Beschreibung der Langmuir-Sonden-Messung

Als Ausgangspunkt der Auswertung einer Strom-Spannungskennlinie eines in das Plasma eingebrachten metallischen Körpers wird davon ausgegangen, dass beim Laserfokus ein LTE vorherrscht. Neben der bereits mehrfach verwendeten Gleichverteilung der kinetischen Energie führt dies zu einer Neutralität der Ladung, wodurch die Summe der Elementarladungen der Elektronen und Ionen verschwindet. In Abhängigkeit des vorherrschenden Ionisationsgrades entspricht oder übertrifft die Elektronendichte die Ionendichte im Plasma, wie es in Bild 84 im Bereich des Plasmas dargestellt ist.

Durch die mehr als 2000-fache Masse der Ionen gegenüber der Elektronenmasse und der Gleichverteilung der Energie besitzen die Elektronen eine wesentlich höhere Durchschnittsgeschwindigkeit. Durch Einbringen eines Körpers (Sonde) in den Randbereich des Plasmas oder durch die theoretische Darstellung einer unendlichen Ausdehnung ergibt sich der in Bild 84 dargestellte Dichte- und Potentialverlauf. Durch die höhere Fluchtgeschwindigkeit nimmt die Elektronendichte an der Randschicht schneller ab und die erhöhte Ionendichte bildet eine Raumladungszone. Die Potentialstärke der Raumladungszone wird maßgeblich durch den einfallenden Teilchenstrom und die elektrischen Eigenschaften der Sonde bestimmt. Der Teilchenstrom durch die Raumladungszone kann nach Liebermann und Boulos über die Boltzmann-Relation (0.1) beschrieben werden [Ak12].

$$I_{xe} = A_{sx} J_{ep} e^{\frac{\Phi_x}{T_e}} \quad (0.1)$$

Die Boltzmann-Relation sagt aus, dass der Teilchenstrom  $I_{xe}$  auf die Fläche  $A_{sx}$  mit der Stromdichte  $J_{ep}$  exponentiell von dem Potentialdifferenz  $\Phi_x$  und der Teilchenenergie  $T_e$  abhängt.



BIAS ID 142092

Bild 84: Annahme der Teilchendichte und des Potentialverlaufs mit zunehmendem Abstand zum Plasma [Lie05]

Bei Ausschluss eines Stromflusses zwischen der Sonde und der Plasmadüse über das Plasma müssen sich die Elektronen- ( $I_{1e}$ ,  $I_{2e}$ ) und Ionenströme ( $I_{1i}$ ,  $I_{2i}$ ) gegenseitig ausgleichen, wie es in Bild 21 C dargestellt ist.

$$I_{1i} + I_{2i} - I_{1e} - I_{2e} = 0 \quad (0.2)$$

Der resultierende Schleifenstrom  $I$  setzt sich aus den Einzelströmen der Sonde  $I_{S2}$  und der Plasmadüse  $I_{S1}$  zusammen.

$$I = I_{S1} = I_{S2} = I_{1e} - I_{1i} = I_{2i} - I_{2e} \quad (0.3)$$

Durch Einsetzen der Boltzmann-Relation aus (0.1) in Gleichung (0.3) ergibt sich der Schleifenstrom  $I$ .

$$I = A_{S1} J_{1ep} e^{\frac{\Phi_1}{T_e}} - I_{1i} = I_{2i} - A_{S2} J_{2ep} e^{\frac{\Phi_2}{T_e}} \quad (0.4)$$

$$I + I_{1i} = A_{S1} J_{1ep} e^{\frac{\Phi_1}{T_e}} \quad (0.5)$$

$$I_{2i} - I = A_{S2} J_{2ep} e^{\frac{\Phi_2}{T_e}} \quad (0.6)$$

Dividieren der Gleichung (0.5) durch Gleichung (0.6) führt zu einer einfachen e-Funktion.

$$\frac{I + I_{1i}}{I_{2i} - I} = \frac{A_{S1} J_{1ep} e^{\frac{\Phi_1}{T_e}}}{A_{S2} J_{2ep} e^{\frac{\Phi_2}{T_e}}} = \frac{A_{S1} J_{1ep}}{A_{S2} J_{2ep}} e^{\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{T_e}} \quad (0.7)$$

Die Differenz der beiden Potentiale  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  entspricht der Spannung  $U$ , welche im Versuch zwischen Sonde und Plasmadüse angelegt wird.

$$U = \Phi_1 - \Phi_2 \quad (0.8)$$

Bei feststehender Positionierung der Sonde im Plasma kann von einem konstanten Verhältnis der Oberflächen und Teilchendichten ausgegangen werden.

$$A_{12} = \frac{A_{S1}J_{1ep}}{A_{S2}J_{2ep}} \quad (0.9)$$

Durch Einsetzen von (0.8) und (0.9) in Gleichung (0.7) bekommt man die Stromflüsse in Abhängigkeit der Teilchenenergie und der angelegten Spannung.

$$\frac{I + I_{1i}}{I_{2i} - I} = A_{12} e^{\frac{U}{T_e}} \quad (0.10)$$

Durch Umstellen nach  $I$  erhält man die zu erwartende Strom-Spannungskennlinie des Versuchsaufbaus (0.11), welche an die gemessene Verlaufskurve angeglichen werden muss [Lie05].

$$I = \frac{I_{2i}A_{12} e^{\frac{U}{T_e}} - I_{1i}}{1 + A_{12} e^{\frac{U}{T_e}}} \quad (0.11)$$

Als Fit-Parameter werden die Elektronen- und Ionenströme, die Teilchentemperatur und das Flächenverhältnis  $A_{12}$  genutzt. Als Startwerte für den Fit-Algorithmus werden die Extremwerte von Gleichung (0.11) betrachtet.

Bei Einsetzen einer unendlich hohen negativen Spannung  $U$  wird die Funktion (0.11) vom negativen Ionenstrom der Plasmadüse beschrieben.

$$\lim_{U \rightarrow -\infty} I = \frac{I_{2i}A_{12} e^{\frac{-\infty}{T_e}} - I_{1i}}{1 + A_{12} e^{\frac{-\infty}{T_e}}} = -I_{1i} \quad (0.12)$$

Liegen die beiden Potentiale  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  auf demselben Niveau verschwindet das elektromagnetische Feld und Gleichung (0.11) wird über die Ionenströme der Sonde und der Plasmadüse beschrieben.

$$\lim_{U \rightarrow 0} I = \frac{I_{2i}A_{12} - I_{1i}}{1 + A_{12}} \quad (0.13)$$

Die Bestimmung der Konvergenz bei Erhöhung der Spannung bis unendlich erfolgt durch Anwendung des Satzes von l'Hospital [Mer95].

$$\lim_{U \rightarrow \infty} \frac{f(U)}{g(U)} = \lim_{U \rightarrow \infty} \frac{f'(U)}{g'(U)} \quad (0.14)$$

Durch Ableitung der Funktion (0.11) und Betrachten eines unendlichen Potentials zeigt sich, dass die Funktion vom Ionenstrom der Sonde begrenzt wird.

$$\lim_{U \rightarrow \infty} I = \lim_{U \rightarrow \infty} \frac{f(U)'}{g(U)'} = \frac{I_{2i} \frac{A_{12}}{T_e} e^{\frac{U}{T_e}}}{\frac{A_{12}}{T_e} e^{\frac{U}{T_e}}} = I_{2i} \quad (0.15)$$

Die Gleichung (0.12) und (0.15) können genutzt werden, um eine erste Auswertung einer gemessenen Strom-Spannungskennlinie durchzuführen.

Es wird davon ausgegangen, dass durch das Einbringen der Sonde in den Plasma-Jet Temperaturen an der Sondenspitze erzielt werden, welche oberhalb von 1000 K liegen. Hierdurch kann Glühemission an der Sonde auftreten, wodurch Elektronen von der Sonde in den Plasma-Jet übergehen. Die Gleichung (0.3) für den Stromfluss kann dann um einen Elektronenstrom  $I_{Re}$  erweitert werden.

$$I = I_{1e} - I_{1i} - I_{Re} \quad (0.16)$$

Der Elektronenstrom lässt sich nach der Richardson-Dushman-Gleichung [Koe09] durch eine homogene Erwärmung der Sondenspitze mit der Temperatur  $T$  berechnen.

$$I_{Re} = A_{S2} \frac{4\pi m_e e}{h^3} (k_B T)^2 e^{-\frac{W_e}{k_B T}} = A_{S2} C_1 (k_B T)^2 e^{-\frac{W_e}{k_B T}} \quad (0.17)$$

Durch Einsetzen von (0.17) in die Gleichung der Strom-Spannungskennlinie (0.11) erhält man eine Abhängigkeit von der Richardson-Dushman-Gleichung (0.18).

$$I = \frac{I_{2i} A_{12} e^{\frac{U}{T_e}} - (I_{1i} + I_{Re})}{1 + A_{12} e^{\frac{U}{T_e}}} \quad (0.18)$$

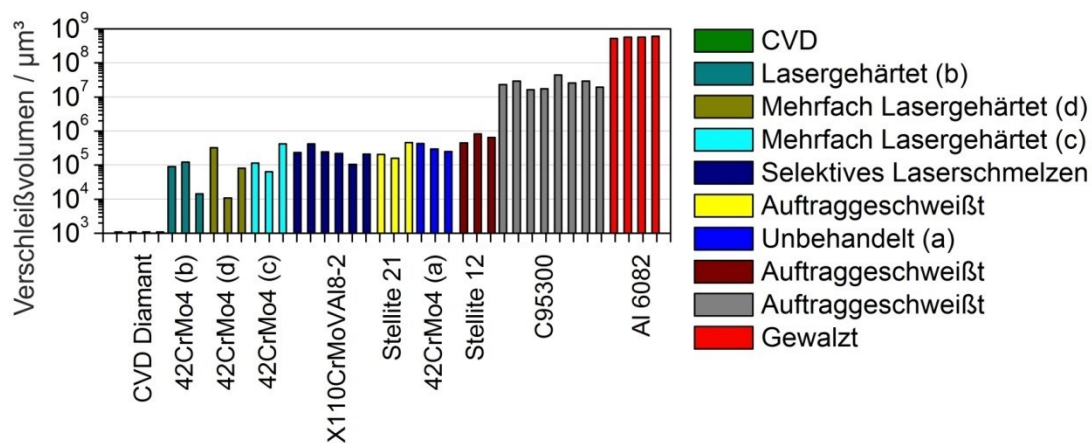
Da experimentell nur der Gesamtstrom in Abhängigkeit der Spannung ermittelt wird, kann nicht zwischen dem Ionenstrom  $I_{1i}$  und dem Elektronenstrom  $I_{Re}$  der Glühemission unterschieden werden.



## B. Tribologische Untersuchungen

Tribologische Untersuchungen an Werkstoffen sind von den verwendeten Fertigungsverfahren und der Nachbehandlung abhängig. Neben den Werkstoffeigenschaften muss für reproduzierbare Untersuchungen daher das Fertigungsverfahren mit in die Prozesskette aufgenommen werden. Aus diesem Grund wurden die Ball-on-Plate-Tests an 7 verschiedenen Werkstoffen durchgeführt dessen Endbearbeitung am BIAS durchgeführt wurde. Die Beschreibung der Herstellungsverfahren und Vorbehandlung ist in [Sch14a] nachzulesen.

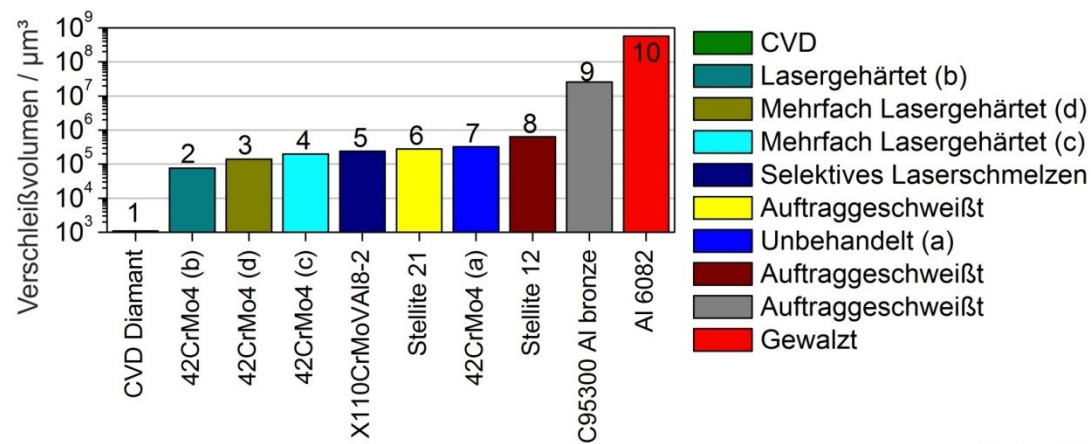
Der Versuchsaufbau, sowie die Analyseverfahren des Tribosystems sind in Abschnitt 4.10 beschrieben. Die Verschleißvolumen der Proben, welche durch das Lasermikroskop aufgenommen wurden, sind in Bild 83 zusammengefasst.



BIAS ID 140589

Bild 85: Verschleißvolumen der Proben durch den Ball-on-Plate-Test (nach [Sch14a]). Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

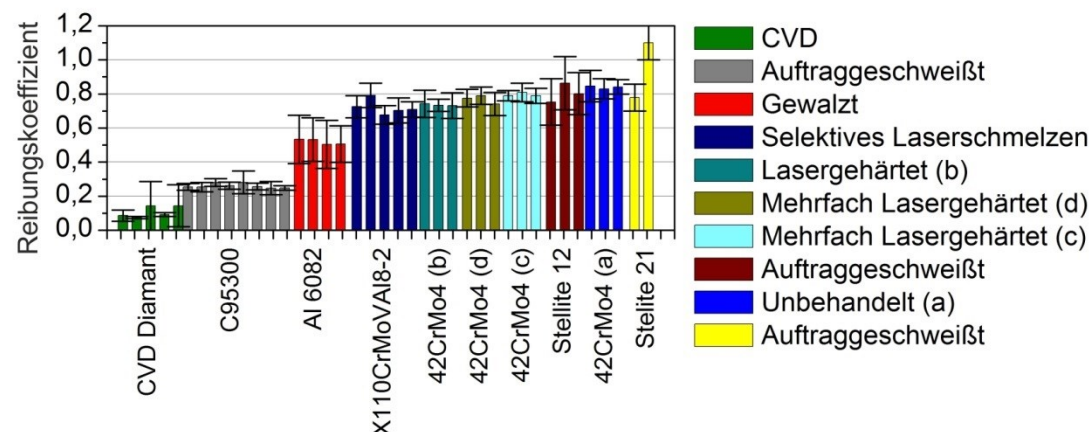
Die Werkstoffe sind entsprechend eines Paretdiagramm in Bild 86 nach steigenden Messgrößen sortiert und die Nummer von 1 bis 10 der Reihenfolge entsprechend zugewiesen. Hierbei entspricht 1 dem geringsten Verschleiß der Probe und 10 dem Maximum.



BIAS ID 140594

Bild 86: Platzierung der Werkstoffe anhand ihres durchschnittlichen Verschleißvolumens (nach [Sch14a]). Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

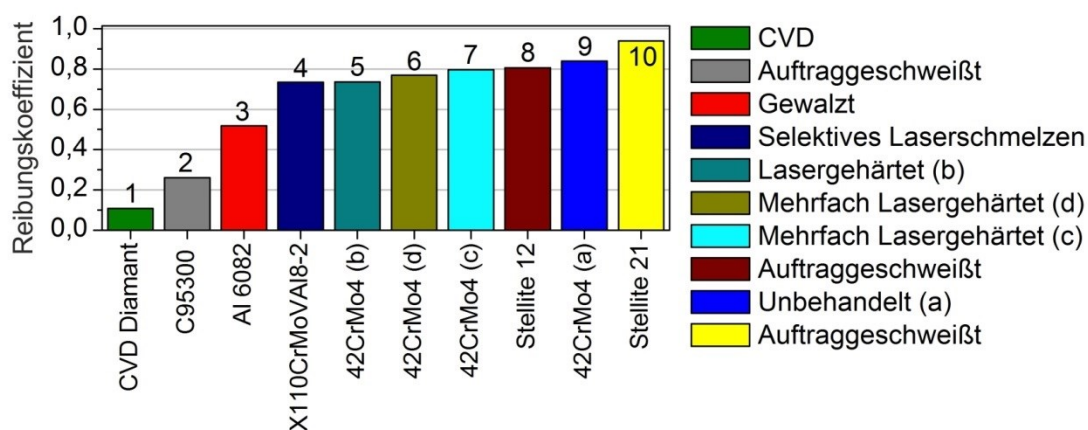
Zum Bestimmen des Reibverhaltens werden in situ die Kräfte entlang der z- und x Achse aufgenommen. Der Reibungskoeffizient errechnet sich hierbei durch das Verhältnis der Kräfte in einem kurzen Zeitintervall. Um den Reibungskoeffizienten der Werkstoffe miteinander vergleichen zu können wird das Reibverhalten bei einer Prüfdauer von 24 h aufgenommen. Um die Messergebnisse nicht durch das Einlaufverhalten zu verfälschen, wird der gemittelte Reibungskoeffizient durch dessen Mittelwert in dem Zeitintervall von 8 h bis 16 h verwendet. Die für dieses Zeitintervall ermittelten Reibwerte der verschiedenen Werkstoffe sind in Bild 87 zusammengefasst.



BIAS ID 140590

Bild 87: Reibungskoeffizient der Proben durch den Ball-on-Plate-Test (nach [Sch14a]). Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

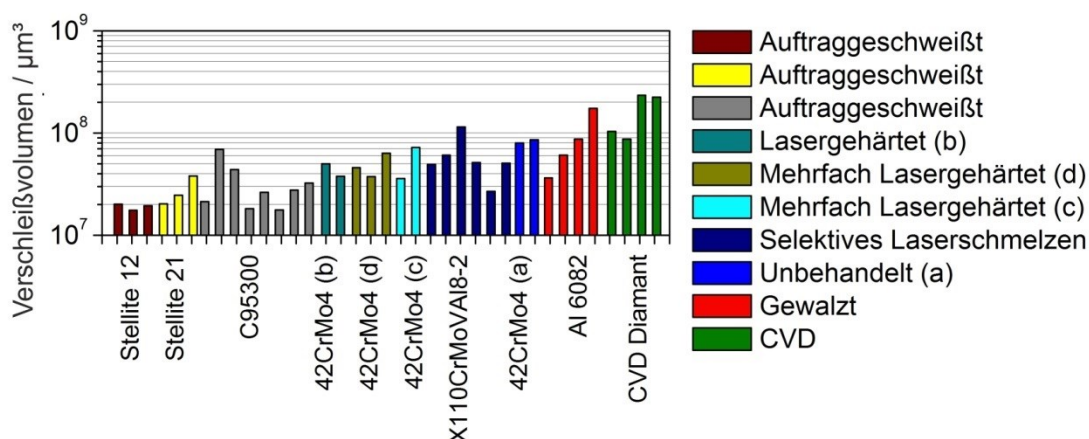
Wie im Vorangegangenen Beispiel erfolgt die Zuweisung der Nummern von 1 bis 10. Hierbei entspricht 1 dem geringsten Reibungskoeffizienten und 10 dem Maximum.



BIAS ID 140596

Bild 88: Platzierung der Werkstoffe anhand ihres durchschnittlichen Reibungskoeffizienten (nach [Sch14a]). Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

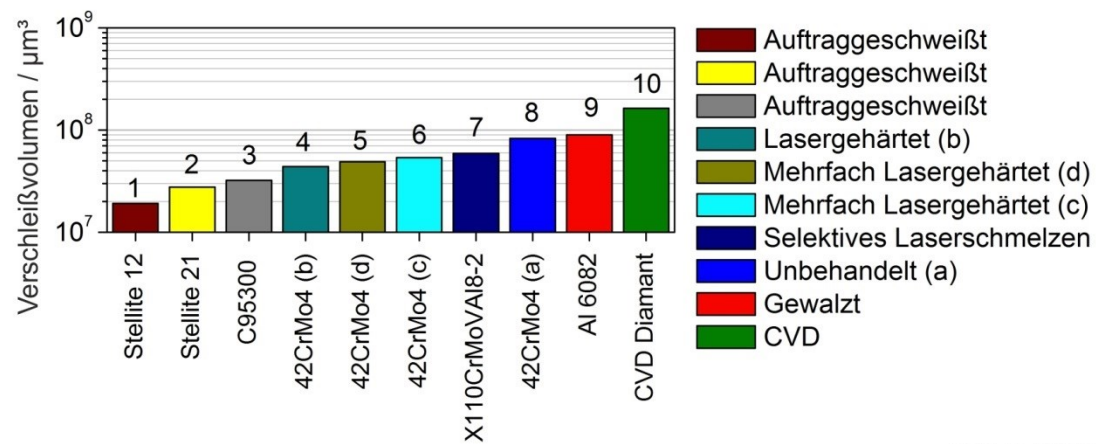
Das dritte Kriterium zur Beurteilung der Werkstoffe ist das Verschleißvolumen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel, welches in Bild 89 zusammengefasst ist.



BIAS ID 140592

Bild 89: Verschleißvolumen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel welches nach dem Ball-on-Plate-Test mittels Lasermikroskop bestimmt wurde (nach [Sch14a]). Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

Die Platzierung wird wiederum entsprechend des Paretdiagramms in Bild 90 nach steigenden Messgrößen durch die Nummer von 1 bis 10 durchgeführt. Hierbei entspricht 1 dem geringsten Verschleiß der Kugel und 10 dem Maximum.



BIAS ID 140595

Bild 90: Platzierung der Werkstoffe anhand des durchschnittlichen Verschleißvolumens der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugel (nach [Sch14a]). Der Unterschied des mehrfach lasergehärteten Vergütungsstahls 42CrMo4 (c) und (d) liegt in der Position der Härtespur.

## C. Berechnung der Verdampfungsraten

Werkstoffeigenschaft	Einheit	Kürzel	Molybdän	Titan	Aluminium	Cr	Silizium
Schmelztemperatur	K	$T_f$	2896	1941	933	2180	1683
Verdampfungstemperatur	K	$T_v$	4885	3533	2743	2755	3533
Wärmeleitfähigkeit	W / m·K	$\kappa$	139	22	235	94	150
Absolute Verdampfungsenthalpie	kJ / g	$\Delta H_v$	7,58	10,99	13,5	8,72	17,95
Konstante $C_3$	k / m	$C_3$	5,65E+05	3,71E+05	2,59E+05	2,60E+05	3,71E+05
Energiefluss	W	$P_v$	-598,87	109,92	-198,46	57,41	-226,14
Thermische Verdampfung	g / min	$\gamma_R$	-4,74	0,6	-0,88	0,39	-0,76
Sputterrate	g / min	$\beta_R$	2,34E-05	5,99E-06	9,39E-07	8,04E-06	2,61E-06
Gesamte Verdampfung	g / min	$\Theta_R$	2,34E-05	6,00E-01	9,39E-07	3,95E-01	2,61E-06
Werkstoffeigenschaft	Einheit	Kürzel	$Si_3N_4$	SiC	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Schmelztemperatur	K	$T_f$	1900	2300	2050	1713	1713
Verdampfungstemperatur	K	$T_v$	1900	2300	2980	2200	2200
Wärmeleitfähigkeit	W / m·K	$\kappa$	30	120	35	5	5
Absolute Verdampfungsenthalpie	kJ / g	$\Delta H_v$	14,97	31,28	25,04	3,03	23,75
Konstante $C_3$	k / m	$C_3$	1,38E+05	1,95E+05	2,92E+05	1,81E+05	1,81E+05
Energiefluss	W	$P_v$	234,58	86,37	143,5	249,16	249,16
Thermische Verdampfung	g / min	$\gamma_R$	0,94	0,17	0,34	7,66	0,63
Sputterrate	g / min	$\beta_R$	1,68E-05	6,80E-06	1,41E-05	5,80E-06	5,80E-06
Gesamte Verdampfung	g / min	$\Theta_R$	9,40E-01	1,66E-01	3,44E-01	7,66E+00	6,29E-01
							Verdampfen Zersetzen

BIAS ID 142370

In der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse enthalten, die im Rahmen der Betreuung folgender studentischer Arbeiten entstanden sind:

<b>Name</b>	<b>Titel der Arbeit</b>	<b>Jahr</b>
Aike Gerdes	Diamantbekeimung für das laserinduzierte PCVD-Wachstum	2010
Felipe Macul Perez	Wear and friction of modified diamond layers	2011
Felipe Macul Perez	Raman spectroscopy in carbon materials and CVD diamond	2011
Felipe Macul Perez	Geometrical and material-specific effects on diamond growth by a laser induced plasma flame	2012
Dennis Butsche	Verschleißverhalten diamantbeschichteter Werkstoffe bei unterschiedlichen Belastungskollektiven	2012
Shalini Katray	Influence of an evaporation processs to the chemical vapour deposition (CVD) synthesis of diamond	2012
Alexandre Carneiro Rambo	Influence of helium and nitrogen on diamond's layer growth	2012
Alexandre Carneiro Rambo	Silicon thickness layer in physical vapor deposition process	2013
Dennis Füller	Tribologisches Verhalten von laserbasierten Beschichtungen beim Ball-on-Plate Test unter trockenem Belastungskollektiv	2013
Paul Kwiatkowski	Einfluss einer Bias-Spannung auf die Verdampfung metallischer Präkursoren im Plasmajet eines laserbasierten CVD-Verfahrens	2014